

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:



جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم الفيزياء
مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة
ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة
تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاعات وطاقة
من إعداد:
وردة بن علي
صبرين بوشول
الموضوع

تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (CdS) المرسبة
بطريقة الحمام الكيميائي (CBD)

نوقشت يوم: 2018/06/10

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا

أستاذ مساعد صنف -ب-

ماجدة مختاري

مناقشا

أستاذ محاضر صنف -ب-

عثمان بن حوى

مشرفا

أستاذ مساعد صنف -أ-

عز الدين بقاص

الموسم الجامعي: 2018/2017

الإهداء:

إلى الذي عانى الكثير لأجل تكويني ووضع على عاتقه أعباء تربيته بصبره ومثاليته، إلى الذي أفخر به وأعتز به دائماً، إلى رمز التضحية والسند والحماية *** "أبي لنون".

إلى التي عانت وعاشت أرق الليالي وذوقت مرارة الصبر وسئمت طول الإنتظار لتقر عينها برؤيتها لي وأنا أخرج إلى الوجود ثمرة هذا الجهد، إلى رمز الحنان والعطاء *** "أمي الغالية".

إلى من جمعتني معهم أسمى المشاعر وأوثق الروابط، الذين شاركوني حزني وفرحي، إلى رمز الأئس والتعاون إخوتي *** "عبد الكامل، بوبكر، سعيده، عبد النعم، عبد لي، زينب، لوبزة، فوزي، علاء الدين، سامية، نور الإسلام و زينب".

إلى كل أساتذتي الكرام والأفاضل، وخاصة أستاذي المشرف الذي منحنا من وقته ولم يبخل علينا بكل ما يستطيع به لمساعدتنا *** "الأستاذ عز الدين بقاص".

إلى رفيقة دربي صديقتي العزيزة، المخلصة والوفية *** "فاطمة صياو".

إلى اللاواتي قاسمنني مشواري الدراسي فكن لي نعم الصديقات *** "صبرين، خولة، حميدة، أحلام وحنساء".

إلى كل من نسيهم قلبي ... ولم ينسهم قلبي ... ومن خط اسمه على خارطة دربي...

أهدي لكم هذا العمل.



إلى سراء:

إلى نبض الحياة ونعمة ربي *** "أمي الحبيبة".

إلى سراج الضياء في دربي *** "أبي الغالي".

إلى ذخري وسندي في هذه الحياة *** "ذخي الحنون السعيد".

إلى روحي وأنيسة وحدتي *** "ذمتي الوحيدة سلسبيل".

إلى الوجوه النيرة وفرحة عمري *** "ذمتي: العبد، بوطيب، خليل ومحمد".

إلى اللذين ودعتهم مبكرًا لكن أرواحهم لازالت ترافقني أينما كنت... "رحمة الله عليهم"

إلى سعادتي، متعتي وراحتي *** "تومي وبياض".

إلى الأخوات اللواتي لم تلدهم أمي *** "سماح، سلاف، ذكروم، سلسبيل، سراء وحياة".

إلى رفيقات الدرب ونسمات الفرح والعطاء، صديقات العمر *** "كوثر، وروة، فاطمة، منونة، أحلام مروة وعوادطف".

إلى كل من تأثرت بهم، ألهموني وإستفدت منهم...

إلى كل الأهل، الأقارب، الجيران، الأساتذة والزملاء، وإلى كل من يعرفني، ساعدني ودعا لي.

أهدي لكم هذا العمل.

♡ صبرين ♡

شكر وثناء:

الحمد لله الذي يسر أمرنا ووفقنا في عملنا وحقق أمانينا، والصلاة والسلام على نبي الرحمة محمد وآله وصحبه أجمعين.

نتقدم بالشكر الجزيل والعرفان الجميل إلى أستاذنا المشرف "بقاص عز الدين" لما قدمه لنا من متابعة ونصح وتوجيه ولم يدخر معنا جهداً أو عملاً طيلة مدة البحث.

كما نتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى كل من مد لنا يد العون والمساعدة من أساتذة ومخبرين وطلبة، وخاصة "سهيلة عسكري"، "الضايعة بكار"، "عاشور رحال"، "علي طليبة"، "محمد شلالة"، "عبد العالي بن عمر"، "عثمان قرة" و"عماد كمرشو".

كما نتوجه بالشكر الجزيل إلى أساتذتنا الكرام لجنة المناقشة "ماجدة مختاري" و"عثمان بن حوى" لقبولهم مناقشة هذه المذكرة وإفادتنا بتصحيحاتهم وإثرائنا بتوجيهاتهم القيمة.

كما لا ننسى شكر كل من قدم لنا يد العون والمساعدة، كل من دعمنا ودعا لنا.

ورقة ♥ صبرين

فهرس المحتويات

II	الإهداء:
IV	شكر وثناء:
V	فهرس المحتويات
VII	فهرس الأشكال
IX	فهرس الجداول
X	فهرس الرموز
XI	قائمة الاختصارات
XII	المصطلحات
2	مقدمة
4	مراجع المقدمة:

الفصل الأول

أنصاف النواقل ومركب CdS

6	تمهيد:
6	1.I. أنصاف النواقل:
6	1.1.I. مقدمة:
7	2.1.I. لمحة تاريخية:
7	3.1.I. أنصاف النواقل:
9	4.1.I. أنواع أنصاف النواقل:
10	5.1.I. البنية البلورية لأنصاف النواقل:
11	6.1.I. العيوب في المواد البلورية:
11	7.1.I. مركبات المجموعة (II-VI) وبعض تطبيقاتها:
12	2.I. مركب كبريتيد الكاديوم (CdS):
12	1.2.I. الكاديوم:
14	2.2.I. الكبريتيد:
15	3.2.I. كبريتيد الكاديوم:
21	خلاصة الفصل:
22	مراجع الفصل الأول:

الفصل الثاني

الأغشية الرقيقة وطريقة الحمام الكيميائي

27	تمهيد:
27	1.II. لمحة تاريخية:
27	2.II. مفهوم الأغشية الرقيقة:
28	3.II. تطبيقات الأغشية الرقيقة:
28	أ- التطبيقات الإلكترونية:
28	ب- التطبيقات الضوئية:
28	ج- التطبيقات المغناطيسية:
28	د- التطبيقات الكيميائية:
28	هـ- التطبيقات البيولوجية:
28	و- التطبيقات في المجالات الحرارية:
29	4.II. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:
29	1.4.II. حالة وسط النقل الصلب:
29	2.4.II. حالة وسط النقل السائل:
29	3.4.II. حالة وسط النقل الغازي أو الفراغ:

30.....	5.II طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:
30.....	1.5.II تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي:
38.....	خلاصة الفصل:
39.....	مراجع الفصل الثاني:

الفصل الثالث

العمل التجريبي وطرق المعاينة

44.....	تمهيد:
44.....	1.III العمل التجريبي:
44.....	1.1.III منظومة الترسيب بالحمام الكيميائي:
45.....	2.1.III الأجهزة وطريقة العمل:
48.....	2.III طرق المعاينة:
48.....	1.2.III الخصائص البنيوية:
53.....	2.2.III مطيافية الأشعة تحت الحمراء:
56.....	3.2.III الخصائص الضوئية:
59.....	خلاصة الفصل:
60.....	مراجع الفصل الثالث:

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

64.....	تمهيد:
64.....	1.IV المصدر الأول: كبريتات الكاديوم $CdSO_4$:
64.....	1.1.IV الدراسة البنيوية:
69.....	2.1.IV نتائج الأشعة تحت الحمراء (FTIR):
70.....	3.1.IV نتائج الدراسة الضوئية:
72.....	2.IV المصدر الثاني: كربونات الكاديوم $CdCO_3$:
72.....	1.2.IV الدراسة البنيوية:
77.....	3.2.IV نتائج الدراسة الضوئية:
79.....	الاستنتاجات:
80.....	المشاريع المستقبلية:
80.....	خلاصة الفصل:
81.....	مراجع الفصل الرابع:
83.....	خاتمة

فهرس الأشكال

6	الشكل (1-I): يوضح الفجوة الطاقية الممنوعة.
10	الشكل (2-I): أنواع أنصاف النواقل.
11	الشكل (3-I): تركيب المواد حسب ترتيب ذراتها.
13	الشكل (4-I): فريدريك سترومبر.
13	الشكل (5-I): عنصر الكاديوم Cd.
13	الشكل (6-I): إستخلاص الكاديوم من تعدين الزنك وتكريره.
17	الشكل (7-I): البنية المكعبة.
17	الشكل (8-I): البنية السداسية.
20	الشكل (9-I): رسم بياني مبسط لخلية شمسية رقيقة من نوع CIGS.
20	الشكل (10-I): مقاومة ضوئية باستخدام أغشية CdS.
21	الشكل (12-I): مضواء باستخدام أغشية CdS.
21	الشكل (13-I): خوذة العمل القائمة على نظام CdS.
29	الشكل (1-II): مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة.
30	الشكل (2-II): تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة.
36	الشكل (3-II): رسم تخطيطي يمثل المراحل المحتملة لآلية أيون بأيون.
37	الشكل (4-II): رسم تخطيطي يمثل المراحل المحتملة لآلية هيدروكسيد.
37	الشكل (5-II): رسم تخطيطي يوضح الخطوات المحتملة في آلية التحليل المعقدة.
44	الشكل (1-III): يمثل منظومة عملية الترسيب بتقنية CBD.
45	الشكل (2-III): رسم تخطيطي لمنظومة عملية الترسيب بتقنية CBD.
46	الشكل (3-III): الركائز الزجاجية المستخدمة.
46	الشكل (4-III): المركبات المستخدمة.
48	الشكل (5-III): مراحل التجربة.
50	الشكل (6-III): إنعراج الأشعة السينية للمواد البلورية ومتعددة التبلور والعشوائية.
50	الشكل (7-III): المستويات البلورية لقانون براغ.
51	الشكل (8-III): رسم تخطيطي يوضح مسار الأشعة داخل جهاز انعراج الأشعة السينية.
51	الشكل (9-III): جهاز إنعراج الأشعة السينية المستعمل.
52	الشكل (10-III): كيفية تحديد العرض عند منتصف الإرتفاع.
53	الشكل (11-III): إمتصاص الأشعة تحت الحمراء.
54	الشكل (12-III): مخطط يوضح مسار الأشعة داخل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.
54	الشكل (13-III): مسار الأشعة داخل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.
	الشكل (14-III): الأدوات المستخدمة في تحضير عينات التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء.
55	الشكل (15-III): جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء ذات تحويل فورييه (FTIR).
	الشكل (16-III): رسم تخطيطي لمسار الأشعة داخل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية.
57	الشكل (17-III): جهاز التحليل الطيفي UV-Vis.
59	الشكل (18-III): كيفية تحديد طاقة أورباخ.

الشكل (1-IV): أطياف XRD الخاصة بأغشية CdS المحضرة إنطلاقاً من المصدر CdSO_4 وفق أزمنة مختلفة.....	64
الشكل (2-IV): تغيرات قيم ثوابت الشبكة لبنية CdS بدلالة زمن الترسيب.....	65
الشكل (3-IV): تغيرات الحجم الحبيبي بدلالة زمن الترسيب.....	66
الشكل (4-IV): تغيرات كل من السمك وسرعة الترسيب بدلالة زمن الترسيب.....	67
الشكل (5-IV): تغيرات كل من ϵ والسمك d بدلالة زمن الترسيب.....	67
الشكل (6-IV): تغيرات كل من δ والسمك d بدلالة زمن الترسيب.....	68
الشكل (7-IV): طيف FTIR لأغشية CdS المرسبة إنطلاقاً من CdSO_4 وفق أزمنة مختلفة.....	69
الشكل (8-IV): تغيرات النفاذية لأغشية CdS المرسبة إنطلاقاً من المصدر CdSO_4 وفق أزمنة مختلفة.....	70
الشكل (9-IV): تغيرات قيم فجوة الطاقة لأغشية CdS.....	71
الشكل (10-IV): تغيرات كل من طاقة أورباخ وفجوة الطاقة للأغشية المحضرة بدلالة زمن الترسيب.....	72
الشكل (11-IV): أطياف XRD الخاصة بأغشية CdS المحضرة إنطلاقاً من المصدر CdCO_3 وفق أزمنة مختلفة.....	72
الشكل (12-IV): تغيرات قيم ثوابت الشبكة لبنية CdS بدلالة زمن الترسيب.....	73
الشكل (13-IV): تغيرات الحجم الحبيبي بدلالة زمن الترسيب.....	74
الشكل (14-IV): تغيرات كل من السمك وسرعة الترسيب بدلالة زمن الترسيب.....	75
الشكل (15-IV): تغيرات كل من ϵ والسمك d بدلالة زمن الترسيب.....	75
الشكل (16-IV): تغيرات كل من δ والسمك d بدلالة زمن الترسيب.....	76
الشكل (17-IV): تغيرات النفاذية لأغشية CdS المرسبة إنطلاقاً من المصدر CdCO_3 وفق أزمنة مختلفة.....	77
الشكل (18-IV): تغيرات قيم فجوة الطاقة لأغشية CdS.....	78
الشكل (19-IV): تغيرات كل من طاقة أورباخ وفجوة الطاقة للأغشية المحضرة بدلالة زمن الترسيب.....	79

فهرس الجداول

الجدول (1-I): قيم الفجوة الممنوعة وكثافة حاملات الشحن	8
الجدول (2-I): يوضح أنصاف النواقل الأحادية والمركبة	8
الجدول (3-I): يوضح أهم الخواص الفيزيائية لمركبات المجموعة II-VI من الجدول الدوري	12
الجدول (4-I): أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لعنصر الكاديوم (Cd)	14
الجدول (5-I): أهم الخواص الكيميائية والفيزيائية لعنصر الكبريتيد (S^{2-})	15
الجدول (6-I): جزء من الجدول الدوري	16
الجدول (7-I): أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لمركب CdS	16
الجدول (8-I): قيم معلمات الشبكة للبنية السداسية والمكعبة من CdS تم الحصول عليها تحت شروط مختلفة	18
الجدول (1-III): مجال الأشعة تحت الحمراء	53
الجدول (1-IV): ملخص النتائج المتحصل عليها من أطياف إنعراج الأشعة السينية (XRD)	66
الجدول (2-IV): قيم δ و ϵ	68
الجدول (3-IV): القيم المختلفة التي يظهرها الجهاز للأغشية المحضرة	69
الجدول (4-IV): يمثل قيم كل من طاقة أورباخ وفجوة الطاقة	71
الجدول (5-IV): ملخص النتائج المتحصل عليها من أطياف إنعراج الأشعة السينية (XRD)	74
الجدول (6-IV): قيم δ و ϵ	76
الجدول (7-IV): يمثل قيم كل من طاقة أورباخ وفجوة الطاقة	78

فهرس الرموز

الفجوة الطاقية (eV).	E_g
طاقة مستوى فيرمي (eV).	E_F
طاقة مستوى النقل (eV).	E_C
طاقة مستوى التكافؤ (eV).	E_V
ثابت الذوبان.	K_{SP}
كتلة المواد المستخدمة (g).	m
عدد المولات (mol).	n
الكتلة المولية (g/mol).	M
المسافة بين المستويات البلورية (A°).	d_{hkl}
قراثن ميلر.	hkl
الطول الموجي للأشعة السينية (A°).	λ
رتبة الإنعراج.	n
زاوية إنعراج الأشعة السينية ($^\circ$).	θ
الحجم الحبيبي (A°).	D
العرض عند منتصف الشدة العظمى (rad).	β
النفاذية (%).	T
شدة الضوء الساقط (%).	I_0
شدة الضوء النافذ (%).	I_t
سمك الغشاء الرقيق (nm).	d
معامل الإمتصاص (cm^{-1}).	α
ثابت بلانك (j.s).	h
تردد الموجات الضوئية (s^{-1}).	ν
الطاقة الضوئية (eV).	$h\nu$
ثابت يعبر عن معامل الإمتصاص الذي من أجله تكون قيمة الإمتصاص دنيا ($eV.cm^{-2}$).	α_0
طاقة أورباخ (eV).	E_u
المطاوعة المايكروية.	ε
كثافة الإنخلاعات ($lines/(A^\circ)^2$).	δ

قائمة الاختصارات

العربية	الإنجليزية	الاختصار
كبريتيد الكاديوم	Cadmium sulphide	CdS
كبريتات الكاديوم	Cadmium sulphate	CdSO ₄
كربونات الكاديوم	Cadmium carbonate	CdCO ₃
حزمة النقل	Conduction Band	CB
حزمة التكافؤ	Valence Band	VB
نظام المدى الطويل	Long Range Order	LRO
نظام المدى القصير	Short Range Order	SRO
الترسيب بالحمام الكيميائي	Chemical bath deposition	CBD
إنعراج الأشعة السينية	X-Ray Diffraction	XRD
مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه	Fourier-transform infrared spectroscopy	FTIR
الفوق بنفسجية	Ultraviolet	UV
المرئية	Visible	VIS
فلورية الأشعة السينية.	X-ray fluorescence	XRF
مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة	Energy-dispersive X-ray spectroscopy	EDX
التحليل الطيفي للإلكترون الضوئي المنبعث بالأشعة السينية	X-Ray Electro Photographic Spectroscopy	XRPS
اللجنة المشتركة لنظام انعراج المساحيق	Joint Committee of Powder Diffraction Standards.	JCPDS
العرض عند منتصف الشدة العظمى	Full Width at Half Maximum	FWHM
الجمعية الأمريكية للاختبار والمواد	American Society for Testing and Materials	A.S.T.M
الأكاسيد المعدنية الشفافة .	Transparent metal oxides	ITO

المصطلحات

الإنجليزية

Semiconductors
Intrinsic semiconductors
Extrinsic semiconductors
Doping
Holes
Donor
Acceptor
Crystal structure
Crystalline
Single crystalline
Polycrystalline
Amorphous
Crystal defects
Structural properties
Lattice
Electrons
Crystal axis
Energy gap
Conduction band
Valence band
Atomic number
Physical state
Specific gravity
Molecular weight
Solubility
Boiling point
Melting point
Atomic radius
Grains
Unit cell
Interference
Irregularity
Thin films
Bulk
Substrate
Thiourea
Nanoparticles
Cluster
Ammonia
Hydrazine
Thickness

العربية

أنصاف النواقل
أنصاف النواقل النقية
أنصاف النواقل المطعمة
التطعيم
الفجوات
مانحة
مستقبلة
البنية البلورية
بلورية
أحادية التبلور
متعددة التبلور
العشوائية
العيوب البلورية
الخصائص البنيوية
الشبكة
الإلكترونات
محاور البلورة
فجوة الطاقة
حزمة النقل
حزمة التكافؤ
العدد الذري
الحالة الفيزيائية
الكتلة الحجمية
الكتلة المولية
الذوبان
درجة الغليان
درجة الانصهار
نصف القطر الذري
الحبيبات
وحدة الخلية
التداخل
عدم الانتظام
الأغشية الرقيقة
حجمية، كمية
ركيزة
الثوريا
الجسيمات النانوية
عنقود، مجموعة
الأمونياك
الهيدرازين
السُمْك

Chalcogenides	الشالكوجينات
Optical characteristics	الخصائص الضوئية
Wavelength	الطول الموجي
Wave number	العدد الموجي
X-rays	الأشعة السينية
Visible region	المجال المرئي
Diffraction	إنعراج
interplanar spacing	المسافة بين المستويات البلورية
Sample	العينة
Lattice constants	ثوابت الشبكة
Source	المنبع، المصدر
Detector	الكاشف
Intensity	الشدة
Rotation	دوران
Vibration	إهتزاز
Near-Infrared	تحت الحمراء القريبة
Infrared medium	تحت الحمراء المتوسطة
Far –Infrared	تحت الحمراء البعيدة
Frequency	تواتر
Resonance	رنين
Spectrum	طيف
Bonds	روابط
Structure	بنية
Molecule	جزيء
Monochromator	موحد الطول الموجي
Peaks	قمة
Direct electronic transitions	الانتقالات الإلكترونية المباشرة
Transmittance	النفاذية
Absorbance	الإمتصاصية
Absorbtion coefficient	معامل الإمتصاص
Indirect electronic transitions	الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة
Urbach energy	طاقة أورباخ
Micro strain	المطاوعة المايكروية
Dislocation density	كثافة الإنخلاعات

حق كفة

مقدمة

إن أغلب الأجهزة الإلكترونية الحديثة تعتمد في عملها على مواد ذات خصائص فيزيائية وكيميائية مميزة ألا وهي المواد نصف الناقلة (Semiconductor materials)، التي تمتلك خواص العوازل عند درجات الحرارة الواطئة، كما لها القدرة على النقل الكهربائي (Electrical Conductivity) عند إرتفاع درجة حرارتها إلى حد معين [1]. حيث بدأت بحوث مكثفة وموسعة للتعرف على الخواص البنيوية، الضوئية وكذلك الكهربائية لهذه المواد وإمكانية الإستفادة القصوى منها عمليا، حيث أثمرت هذه البحوث عن تصنيع المقاومات (Rectifiers) عام 1886، الديود (Diode) والترانزستور (Transistor) سنة 1964 [2]. ومن ثم الخلايا الشمسية (Solar cells) وكذلك تصنيع الدارات الإلكترونية المتكاملة (Integrated Circuits) والتي تعتبر الخلفية الحديثة للترانزستور، وبهذا صار حقل فيزياء أنصاف النواقل من أهم حقول الفيزياء التطبيقية والذي مازال يتطور ويتقدم بخطوات متسارعة حتى دخل إلى أغلب مجالات الحياة اليومية [3].

في الوقت الحالي أضحت دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة (Thin films) إحدى أهم الوسائل المناسبة لمعرفة وتحديد خصائصها الفيزيائية وكذا الكيميائية والتي يصعب الحصول على خواصها وتحديد هيتها على هيئتها الطبيعية [3]، وتُعرف الأغشية الرقيقة على أنها عبارة عن مواد تحضر على هيئة طبقة أو عدة طبقات من ذرات المادة لا يتعدى سمكها $1\ \mu\text{m}$ [4، 5]، إذ ترسب هذه الأغشية على مواد صلبة تُعرف بالركائز (Substrates) [6]. وتعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت وبشكل كبير في تطوير دراسة أنصاف النواقل [7]. كما تعددت إستخدامات الأغشية الرقيقة وتطبيقاتها، حيث سيطرت على أغلب الميادين العلمية والصناعية نذكر منها: الإلكترونيات، الضوئيات، الطلاء... [7].

إن التطور الحاصل في مجال الأغشية الرقيقة أدى إلى تنوع البحوث الخاصة بدراسة الخواص المختلفة لهذه الأغشية، كما تعددت طرق تحضيرها حيث لكل طريقة مميزات وخصوصيات تنفرد بها [7]، وذلك إبتغاء الحصول على أغشية رقيقة ذات مواصفات مثيرة للإهتمام من نقاوة ودقة وسيطرة على سُمك الغشاء وتجانسه من أجل الإستفادة المثلى منها من خلال إدراجها في مختلف الأجهزة العلمية، مما يتطلب عادة منظومة فعالة وأجهزة دقيقة ومعقدة قد تحتاج إلى تكاليف باهضة [3، 7]، كل هذه الأمور أدت إلى البحث عن طرق ترسيب مغايرة تكون فيها كلفة التحضير منخفضة وبأجهزة أقل تعقيدا مع الحصول على أغشية بمواصفات مقبولة، ومن هذه الطرق طريقة الترسيب بالحمّام الكيميائي (Chemical Bath Deposition) التي تتميز ببساطتها وكذا جودة الأغشية المرسبة من خلالها، إضافة لكونها طريقة آمنة لا تحتاج لدرجة حرارة وضغط مرتفعين [8]. (وهي الطريقة التي سنعتمد في هذا العمل).

تعد الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (Cadmium Sulphide) من أهم أغشية المجموعة (II–VI) المدروسة حاليا [8]. وذلك لإمتلاكها مواصفات مهمة وخواص مرغوبة أهلتها لكسب منزلة وإهتمام كبير من طرف العديد من الباحثين [9، 10]. حيث تم تحضير أغشية CdS وبطرق مختلفة منها: التبخير الحراري الفراغي (Thermal Vacuum Evaporation) [11]، الرش الكيميائي بالإنحلال الحراري (Chemical Spray Pyrolysis) [12] وكذلك بطريقة الحمّام الكيميائي (CBD) [13]. كما ذكر أعلاه طريقة CBD هي طريقة بسيطة وعملية إذ يمكن تحضير أغشية CdS بمواصفات جيدة [13]. لأغشية كبريتيد الكاديوم تطبيقات عديدة، حيث تستعمل بكثرة كطبقة نافذة (window layer) في الخلايا الشمسية [10]، في الصباغة، الإلكترونيات... [14].

أغشية كبريتيد الكادميوم الرقيقة المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي ستكون محل الدراسة والبحث في هذا العمل التجريبي، حيث نظراً للمكانة المهمة التي تبوئتها الأغشية الرقيقة لـCdS في المجالات العلمية والصناعية شجعنا لإختيار هذا الموضوع وذلك بغية تحضير وتحسين جودة الأغشية المرسبة وكذا خواصها البنيوية والضوئية لإستغلالها الأمثل في مختلف التطبيقات الإلكترونية، الضوئية وغيرهما. والتساؤل المطروح:

ما مدى تأثير ظروف التحضير " زمن الترسيب، المصادر،..." على الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية كبريتيد الكادميوم المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي؟

ومن أجل الإجابة على هذا التساؤل تم إنجاز هذا العمل والذي قُسم إلى أربعة فصول: فصلين نظريين الأول سيتم التطرق فيه إلى أهم المفاهيم المتعلقة بأنصاف النواقل إضافة إلى الخواص البنيوية والضوئية الخاصة بمركب CdS، أما الفصل الثاني فسيُسلط الضوء على الأغشية الرقيقة مفهومها، طرق ترسيبها وأهم تطبيقاتها كما سنتعرض إلى طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي بشئ من التفصيل، وفصلين تجريبيين، في الفصل الثالث سيتم الإهتمام بالعمل التجريبي وخطوات ترسيب الأغشية بالطريقة المذكورة أعلاه إضافة إلى طرق المعاينة، أما فيما يخص النتائج تفسيرها ومناقشتها ستكون محور الفصل الرابع مع ذكر أهم الإستنتاجات المنبثقة من هذا العمل وكذا الآفاق المستقبلية للبحث في هذا الموضوع.

مراجع المقدمة:

- [1] H. T. GRAHN, "Introduction to semiconductor physics", World scietific publishing, London, P.1-10, (2001).
- [2] R. A. SMITH, "Semiconductors", Cambridge Uniersity Press, England, (1987).
- [3] A. Z. MOSHFEGH, H. V. KANEL, S. C. KASHYAP and M. WUTTIG, "Physics and technology of thin films", World scietific publishing, London, P.1-10 (2003)
- [4] O. S. HEAVENS, "The Film physics", Methuen Young Co. Ltd, (1970)
- [5] R. UEDA and J. B. MILLIN, "Crystal Growth and Characterization", Mc Graw- Hill, (1975).
- [6] K. S. SREE HARSHA, "Principles of physical vapor deposition of thin films", Elsever Ltd, P. 1-6 (2006).
- [7] K. SESHAN, "Handbook thin film deposition processe and technologies", Noyes Publications, USA, P. 10, 25-28 (2002).
- [8] G. HODES, "Chemical solution deposition of semiconductor films", Marcel Dekker, New York, P. 5-8 (2002).
- [9] هـ. هـ. احمد وك. ع. عادم، تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكادميوم، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، مجلد 15، العدد 2، (2010).
- [10] A. Beggas, B. Benhaoua, A. Attaf and M.S. Aida, Growth study of CdS thin films deposited by chemical bath, Elsevier Optik, 127, P. 8423-8430 (2016).
- [11] هـ. هـ. احمد، دراسة بعض الخصائص البصرية والتركيبية لأغشية CdS النقية قبل وبعد التأثير بالليزر.
- [12] T. A. Abbas, Influence of Substrate Material on Structure Formation and Optical Properties of CdS Thin Films by Chemical Spray Pyrolysis, Diyala journal for pure sciences, N^o 3, (2017).
- [13] H. Moualkia, S. Hariech and M. S. Aida, Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition, Thin Solid Films, N^o 518, P. 1259-1262 (2009).
- [14] R. H. Mauch, M. Ruckh, J. Hedström, D. Lincot, J. Kessler, R. Klinger, L. Stolt, J. Vedel, H-W. Schock. In: 10th ECPV Solar Energy Conf, Lisbon Portugal, P. 1415 (1991).

الفصل الأول

أنصافه النواقل ومركبه CdS

تمهيد:

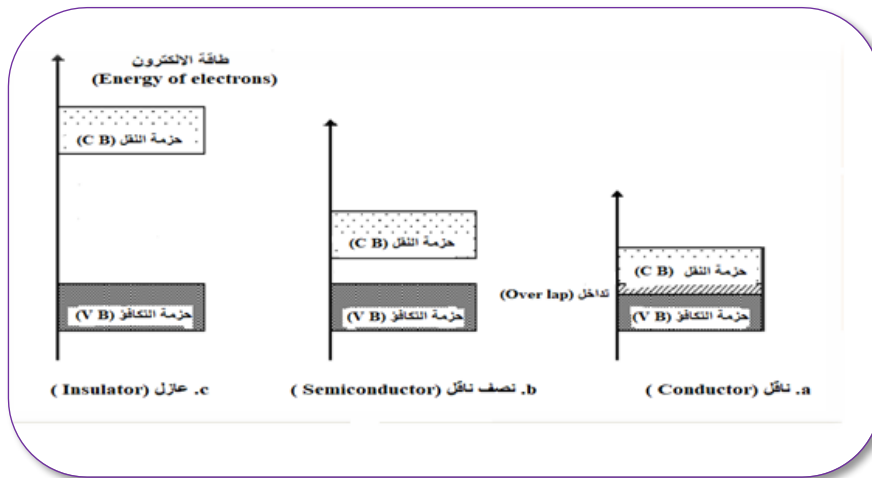
في هذا الفصل سيتم التطرق إلى جزئين مهمين في البحث ألا وهما: أنصاف النواقل ومركب كبريتيد الكادميوم، سيُشرح في الجزء الأول أهم المعارف التي يتوجب الإحاطة بها حول أنصاف النواقل من تعاريف وأنواع وغيرهما. أما الثاني فسيتم التعرف فيه على مركب CdS ودراسة طبيعته البنيوية، خصائصه الفيزيائية والكيميائية.... إضافة إلى أهم تطبيقاته.

1.I. أنصاف النواقل:

Semiconductors

1.1.I. مقدمة:

يمكن تصنيف المواد الصلبة المتواجدة في الطبيعة إنطلاقاً من قابليتها للنقل الكهربائي إلى ثلاث مجموعات وهي: مواد ناقلة (Conductor materials)، مواد عازلة (Insulator materials) ومواد نصف ناقلة (Semiconductor materials) [1، 2]. وذلك بالإعتماد على أساس تركيب الحزم للمادة وكذا على مقدار فجوة الطاقة الممنوعة (E_g) والتي تفصل بين حزمة النقل (CB) وحزمة التكافؤ (VB). المواد الناقلة هي عبارة عن مواد ذات ناقلية كهربائية عالية في حدود $(10^3-10^8 \Omega.cm)^{-1}$ [3]، حيث تسمح هذه الأخيرة بمرور التيار الكهربائي من خلالها لإحتوائها على عدد كبير من الإلكترونات الحرة مثل الفضة، النحاس... [4]. وهذا لإنطباق وتراكب حزمتي النقل والتكافؤ فوق بعضهما البعض كما هو موضح في الشكل (I-1-a)، ونتيجة لذلك لا يكون هناك فجوة طاقة ممنوعة [2]. أما العوازل فنقلتها ضعيفة جداً تتراوح قيمها في المجال $(10^{-18}-10^{-8} \Omega.cm)^{-1}$ [3]، وبالتالي لا تسمح بانتقال الشحنات الكهربائية خلالها [4]، لأن قيمة الفجوة الطاقة الممنوعة تكون عالية جداً (أكبر من 4eV) [5] وهي مبينة في الشكل (I-1-c). أما فيما يخص أنصاف النواقل فهي المواد التي تقع ناقلتها بين هاتين المجموعتين، أي بحدود $(10^{-8}-10^3 \Omega.cm)^{-1}$ [3]. حيث تتعلق هذه القيم بشكل كبير بتركيب المادة، نوع وكمية الشوائب (Impurities)، إضافة إلى الشروط الخارجية (درجة الحرارة، الضغط...) [1]، ونتيجة لذلك تكون فيها الفجوة الطاقة الممنوعة متغيرة نسبياً حيث تتراوح قيمتها ما بين $0 < E_g < 4$ eV [6] وهي ممثلة في الشكل (I-1-b). وبفضل خواصها المميزة تم إستخدامها وبشكل متزايد في التطبيقات الصناعية والعلمية نذكر منها على سبيل المثال لا الحصر الديود، الترانزستور، الخلايا الشمسية ... [1، 2].



الشكل (I-1): يوضح الفجوة الطاقة الممنوعة [7].

2.1.I. لمحة تاريخية:

لأنصاف النواقل تاريخ طويل من الإكتشافات، حيث منذ إكتشاف العالم هول (E. H. Hall) في سنة 1879 للفعل الذي ساهم وبشكل كبير في تطوير طرق معاينة أنصاف النواقل [5]، حيث يسمح بتحديد كثافة حاملات الشحنة فضلاً عن نوعها، والذي سمي في ما بعد بإسمه (Hall effect)، ليأتي بعده العالم تومسون (J. J. Thomson) بإكتشافه للإلكترون سنة 1897 ليحفز على تطوير الوصف النظري للتوصيل في المعادن [5]. بعد ثلاثة سنوات من ذلك، وضع الفيزيائي درودج (P. Drude) نموذجاً يصف فيه النقل الكهربائي والحراري للمواد الصلبة. ومع ذلك كان من الممكن فقط وصف كمي لحاملات الشحنة في أنصاف النواقل [5]. حيث في عام 1926 وضع العالم بلوخ (F. Bloch) نظرية ميكانيكا الكم، والتي حملت إسمه فيما بعد (نظرية بلوخ)، والتي تصف دالة موجة الإلكترون مع مراعات البنية البلورية للجسم الصلب [5]. إكتشاف آخر مهم والذي قام به ويلسون (A. H. Wilson) سنة 1931 والذي أثبت أن أنصاف النواقل هي عوازل بفجوة طاقة ضيقة، حيث أن فجوة الطاقة مهمة لفهم إنهييار أنصاف النواقل والعوازل في المجالات الكهربائية الكبيرة [5].

لنتوج كل هذه الإكتشافات بصنع أول ترانزستور خلال عام 1947 من قبل كل من براد (J. Bardeen)، براتان (W. H. Brattain) وشوكلي (W. B. Shckley) [5، 8]، حيث أستخدم في تصنيعه مادة الجرمانيوم (Ge) [5]، ليفتحوا بذلك الطريق لتطوير المعدات والأجهزة بإستعمال المواد النصف ناقلة [8]، حيث هيمنت مادة السيليكون (Si) على إنتاج الترانزستورات والدوائر المتكاملة [9]، مع العلم أن كلاً من Si و Ge ينتمون إلى العمود الرابع (IV) من الجدول الدوري، بالإضافة إلى الإعتماد على المركبات من الشكل II-VI و-III V [8]. وأمثلة عن ذلك: الترانزستورات عالية التنقل الإلكترونية GaAs المستخدمة في أطباق الأقمار الصناعية والهواتف الخلوية، GaAs/Al_xGa_{1-x}As كديود ليزر في مشغلات الأقراص المدمجة، بالإضافة إلى صنع الليزر الباعث للون الأزرق بإستعمال ZnSe [5]. ومؤخراً أصبحت تستخدم وبشكل متزايد في صناعة الخلايا الشمسية، حيث تم صنع أول خلية شمسية من مادة السيليكون سنة 1954، لتصبح بذلك أنصاف النواقل من أهم المواد المستخدمة لتصنيع الأجهزة الإلكترونية والإلكترونية. ومازال المستقبل ينذر بالإستعانة بهذه المواد أكثر فأكثر [5].

3.1.I. أنصاف النواقل:

تحتل المواد النصف ناقلة في الوقت الراهن بأهمية بالغة وذلك لإستخدامها في تصنيع معظم الأجهزة الإلكترونية الحديثة [5]. هناك عدة طرق لتحديد أنصاف النواقل، فتاريخياً تم إستخدام مصطلح أنصاف النواقل للدلالة على المواد ذات الناقلية أعلى بكثير من العوازل، ولكنها أقل بكثير من المعادن مقاسه في درجة حرارة الغرفة [2، 5].

هذا التعريف غير كامل، ما يميز حقاً المعادن من أنصاف النواقل هو ارتباط الناقلية بدرجة الحرارة، في حين أن المعادن تحتفظ بناقليتها حتى في درجات الحرارة المنخفضة [5]، بينما تتحول أنصاف النواقل إلى عوازل في درجات الحرارة المنخفضة جداً [3، 5]. ويرتبط هذا التصنيف ارتباطاً مباشراً بوجود فجوة بين الحالات المشغولة والخالية [5]، أي فجوة الطاقة في أنصاف النواقل والعوازل. حيث يظهر الجدول (I-I) التصنيف وفقاً لفجوة الطاقة.

الجدول (1-I): قيم الفجوة الممنوعة وكثافة حاملات الشحن [5].

نوع الجسم الصلب	$E_g(\text{eV})$	$n (\text{cm}^{-3})$
معادن	0	10^{22}
أنصاف النواقل	$0 < E_g < 4$	$< 10^{17}$
عوازل	$E_g \geq 4$	$< < 1$

بصفة خاصة قيمة فجوة الطاقة التي تفرق بين المواد النصف ناقلة والمواد العازلة ليست محددة بدقة [5]، على سبيل المثال الماس أعتبر لمدة طويلة عازل لكنه الآن يمكن أن يُحضر بطريقة ما بحيث يكون له خواص المواد النصف ناقلة عند درجة حرارة الغرفة. التمايز الأهم بين هاتين الجملتين ينبع تاريخياً من إختلاف ناقلتيهما عند درجة حرارة الغرفة. رغم أن عازل عند درجة حرارة الغرفة يمكن أن يصبح نصف ناقل عند درجة حرارة عالية [5].

إمكانية أخرى لتعريف النصف ناقل والتي تتعلق بفجوة الطاقة، من خلال تركيز حاملات الشحن الحرة عند درجة حرارة الغرفة، فالمعادن تملك كثافة حاملات كبيرة نسبياً، أنصاف النواقل تبدي كثافة حاملات متواضعة بينما العوازل تملك كثافة حاملات مهمة [5]. قيم كثافة الحاملات لمختلف هذه المواد الصلبة تم تجميعها في الجدول (1-I).

إن الكثافات المدرجة هي قيم جوهرية بمعنى من أجل مواد نقية، رغم أن أنصاف النواقل الحقيقية دائماً ما تحوي بعض الشوائب التي يمكن أن تتفاعل كمطعمات تقود إلى قيم أكبر لحاملات الشحنة من تلك النقية. نلخص مما سبق أن النصف ناقل هو جسم صلب بفجوة طاقة محدودة مما يؤدي إلى ناقلية متوسطة وكذلك بالنسبة لكثافة الحاملات عند درجة حرارة الغرفة. بحيث يمكن أن تتغير كثافة حاملات الشحنة عن طريق عملية التطعيم. [5]

ويجدر الإشارة هنا أن المواد النصف ناقلة تنقسم إلى نوعين: بسيطة ومركبة. المواد البسيطة هي عبارة عن عناصر العمود الرابع (IV) من الجدول الدوري وهي موضحة في الجدول (2-I)، أما أنصاف النواقل المركبة فهي ناتجة عن إدماج عناصر من مجموعات مختلفة، مثلاً عناصر من العمود II مع عناصر العمود VI، لينتج بذلك مركب ثنائي II-VI، وهناك مركبات ثنائية أخرى نذكر منها: V-VI، III-V وهناك أيضاً مركبات ثلاثية وحتى رباعية [5]، والجدول (2-I) يوضح بعضاً منها.

الجدول (2-I): يوضح أنصاف النواقل الأحادية والمركبة [10].

أنصاف نواقل رباعية	أنصاف نواقل ثلاثية	أنصاف نواقل ثنائية				أنصاف نواقل نقية (IV)
		V-VI	II-VI	III-V	IV-IV	
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$ $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$	PbS PbTe	ZnO ZnS ZnSe ZnTe CdO CdS	AlP GaN AlAs GaP AlSb GaAs	SiC GeSi	C Si Ge Sn Pb

4.1.I. أنواع أنصاف النواقل:**1.4.1. I. أنصاف النواقل النقية:***Intrinsic semiconductors*

وهي عناصر المجموعة الرابعة (IV) من الجدول الدوري، حيث يعتبر كلاً من السيليكون والجرمانيوم من أهمها، وتُعرف على أنها أنصاف نواقل ذاتية (Resume) وخالية من الشوائب وكذلك خالية من العيوب البلورية [2]، حيث تكون فيها حزمة التكافؤ مملوءة كلياً بالإلكترونات بينما تكون حزمة النقل فارغة كلياً منها وذلك عند درجة الحرارة الصفر المطلق (0K)، ولهذا تعد المواد النصف ناقلة عازلة عند هذه الدرجة [2]، [11]، وعند رفع درجة حرارة هذه المواد فإن بعض إلكترونات حزمة التكافؤ تكتسب طاقة تنتقل بها إلى حزمة النقل مختربة بذلك فجوة الطاقة الممنوعة تاركة وراءها فجوات (Holes) مساوية إلى عدد الإلكترونات المغادرة [12، 13]، يقع مستوى فيرمي لهذا النوع من أنصاف النواقل في منتصف فجوة الطاقة الممنوعة عند درجة الحرارة الصفر المطلق كما هو موضح في المعادلة التالية [14] :

$$E_F = (E_C + E_V) / 2 \quad (1-I)$$

حيث:

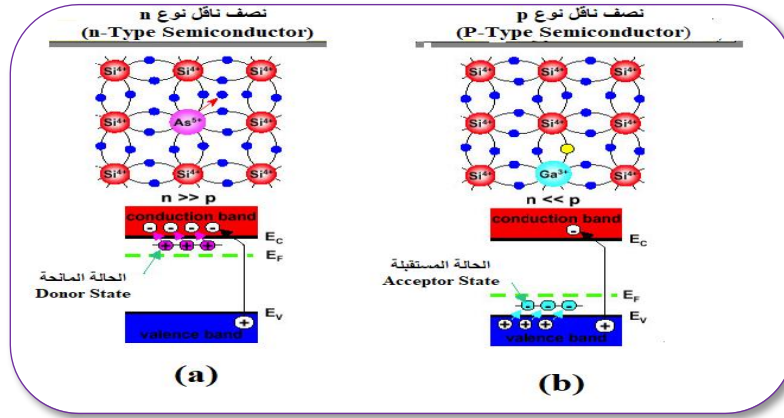
E_F : طاقة مستوى فيرمي. E_C : طاقة مستوى النقل. E_V : طاقة مستوى التكافؤ. ويجدر الإشارة هنا أن مستوى فيرمي في فيزياء الجوامد والمواد المكثفة يمثل أعلى مستوى طاقة يشغلها الإلكترون عند درجة الصفر المطلق (أي درجة حرارة صفر كلفن)، أي إستحالة وجود إلكترون فوق مستوى فيرمي. لكن إرتفاع درجة الحرارة يعود بطاقة حرارية للإلكترون تساعد على تجاوز خط فيرمي وكلما زادت الحرارة زادت الإلكترونات المتخطية لخط فيرمي.

2.4.1. I. أنصاف النواقل المطعمة (المشوبة):*Extrinsic semiconductors*

وهي أنصاف نواقل لاذاتية، حيث تنتج عند إضافة شوائب إلى المادة النصف الناقلة النقية وبنسب قليلة ومحدودة عن طريق عملية التطعيم (Doping) قصد تعديل بعض خواصها الكهربائية [2]، إذ تعمل هذه الشوائب على خلق مستويات طاقة موضعية جديدة في الفجوة الممنوعة لنصف الناقل النقي [6]، هذه العملية تؤدي إلى زيادة نوع واحد من حاملات الشحنة "إلكترون- فجوة"، وذلك حسب نوع الشائبة [15]. ويمكن الإستفادة من هذه العملية في العديد من التطبيقات التي تحتاج إلى نوع واحد من حاملات الشحنة مثل الديود، الترانزستور... [2].

تنتج عن عملية التطعيم ظهور نوعين من أنصاف النواقل المطعمة: نصف ناقل من النوع n ونصف ناقل من النوع p، ففي النوع n تكون حاملات الشحنة الغالبة (Majority carries) هي الإلكترونات أما حاملات الشحنة الأقلية (Minority carries) هي الفجوات، ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة (Donor) خماسية التكافؤ "مثل الزرنيخ As، الفسفور P أو الأنتيموان Sb" إلى نصف الناقل النقي "مثل Si". تكون في هذه الحالة مستويات الشائبة والتي تدعى بالمستويات المانحة قريبة من حزمة النقل لأن مستوى فيرمي يزحف مقتربا منها. أما النوع p فيكون العكس، حيث يكون التطعيم بإضافة شوائب ثلاثية التكافؤ وتسمى بشوائب مستقبلية (Acceptor) "مثل البور B، الأنديم In، الغاليوم Ga أو الألمنيوم Al"،

وهنا تكون المستويات المستقبلية قريبة من حزمة التكافؤ وبالتالي فإن مستوى فيرمي يقع قريباً منها. [2] هذين النوعين موضحين في الشكل (2-I).



الشكل (2-I): أنواع أنصاف النواقل [10].

5.1.1.I. البنية البلورية لأنصاف النواقل:

Crystal structure for semiconductors

تقسم المواد النصف الناقلة من حيث بنيتها البلورية إلى قسمين رئيسيين، حيث لكل قسم خصائص يتفرد بها عن غيره [16]. وهي كالآتي:

1.5.1.1.I. أنصاف نواقل بلورية:

Crystalline semiconductors

يكون توزع الذرات فيها بشكل متكرر في الفضاء (الأبعاد الثلاثة) [17]. وتقسم بدورها إلى نوعين هما:

1.1.5.1.1.I. أنصاف نواقل أحادية التبلور:

Single crystalline semiconductors

تمتاز هذه المواد بأن ذراتها أو جزيئاتها لها ترتيب هندسي دوري وذات درجة عالية من الانتظام، حيث تعيد نفسها دورياً وبصورة متكررة في الأبعاد الثلاثة، وبالتالي فهي تمتلك نوعاً من التماثل (Symmetry) [16]، ويدعى ترتيب الذرات هذا في البلورة بترتيب المدى الطويل (LRO) [16، 18]. ويشار إلى الترتيب الدوري للذرات في البلورة بالشبكة التي تتشكل من وحدات مكررة على امتداد البلورة، وتسمى كل وحدة من هذه الوحدات بوحدة الخلية [19]. وهي مبينة في الشكل (I-3-a).

2.1.5.1.1.I. أنصاف نواقل متعددة التبلور:

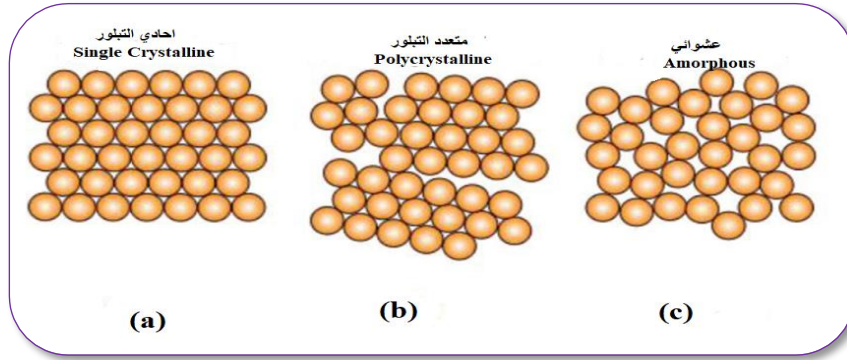
Polycrystalline semiconductors

هي عبارة عن مواد تتكون من العديد من البلورات الأحادية الصغيرة تعرف بالحبيبات التي تمتلك كل منها على حدى ترتيب المدى الطويل، بينما تمتلك الحبيبات البلورية مجتمعة ترتيب المدى القصير (SRO). تعرف مناطق إلتقاء الحبيبات التي عندها ينقطع الترتيب الدوري لكل حبيبة بالحدود الحبيبية [20]. كما تمتاز هذه المواد بأنها متباينة الخواص الإتجاهية (Anisotropic) أي أن صفاتها المميزة تعتمد على إتجاه محاور البلورة [21]. وهي موضحة في الشكل (I-3-b).

2.5.1.1.I. أنصاف نواقل العشوائية:

Amorphous semiconductors

حيث أن الترتيب الذري في أي جزء من المادة لا يشبه الذي يليه، وبالتالي تكون الحالة غير مستقرة ترموديناميكياً، أي تتحول إلى مادة متبلورة عند زوال العوامل التي تجعل تركيبها عشوائياً [22، 23]. كما تمتاز هذه المواد بأنها متماثلة الخواص الإتجاهية (Isotropic) وبالتالي لا يظهر للإتجاه أي تأثير على خواصها [21]. وهي ممثلة في الشكل (I-3-c).



الشكل (I-3): تركيب المواد حسب ترتيب ذراتها [24].

6.1.I. العيوب في المواد البلورية:

Defects in crystalline materials

تنتظم الذرات في معظم المواد الصلبة بشكل متناسق بحيث تظهر المادة وكأنها مكونة من وحدات بناء متشابهة وذات أشكال هندسية منتظمة، وفي مثل هذا الترتيب من الممكن أن تشكل بلورة كاملة برص متكرر للوحدة البنائية والتي تسمى بالخلية الابتدائية، حيث تحتوي هذه الوحدات على جميع المعلومات المطلوبة لإعادة بناء مواقع الذرات في البلورة، في حين غالبًا ما تتخذ هذه الخلايا أشكالًا هندسية تختلف من مادة لأخرى ولكنها تحافظ على التماثل نفسه في وحدة الخلية للمادة الواحدة، وبتكرارها في الاتجاهات الثلاثة تشكل بلورة كبيرة من المادة الصلبة [25].

ويجدر الإشارة هنا أنه لا يوجد بلورة خالية من العيوب، حيث أن أي انحراف أو إختلال في بلورة ما عن شبكتها الدورية المثالية أو تركيبها المثالي يعد عيبًا أو خللاً لتلك البلورة، حتى عدم الإستمرار أو الإنقطاع (Discontinuity) في تشكيلة نمط (Pattern) ذرات أو أيونات البلورة يعد كذلك عيبًا، وبالتالي نقصد بكلمة عيب أو خلل في بلورة ما أي كسر أو عدم إنتظام في التركيب البلوري للمادة الصلبة. ولكن في الكثير من الحالات تكون عيوب البلورة أمرًا مرغوبًا فيه بشدة كما هو الحال عند التطعيم بذرات غريبة أو شوائب.

ويمكن تلخيص مختلف العيوب البلورية في الأشكال التالية [26]:

- غياب ذرة من موقعها، وبذلك تترك خلفها فراغًا في البلورة.
- إحتلال ذرة لموقع غير مخصص لها بين الذرات.
- من المحتمل غياب لسلسلة طويلة من الذرات بفعل ظروف معينة وبالتالي تعيد الذرات ترتيب نفسها بالأسلوب الذي من الممكن أن يقلل من خصائصها البلورية.
- وجود ذرات شائبة في البلورة.

7.1.I. مركبات المجموعة (II-VI) وبعض تطبيقاتها:

Group compounds (II-VI) and some of their applications

تعد أنصاف النواقل الثنائية من أهم المركبات التي نالت إهتمام الباحثين منذ إكتشافها، وذلك لإمتلاك معظمها فجوات طاقة مباشرة تمتد من المنطقة الفوق البنفسجية لتصل إلى المنطقة تحت الحمراء [27]. ومن أهم أنصاف النواقل الثنائية مركبات المجموعة (II-VI) من الجدول الدوري [8]. والتي تتكون من معادن المجموعة II وهي الزنك (Zn)، الكاديوم (Cd) والزنك (Hg) ومجموعة الشالكوجينات (chalcogens) وهي المجموعة VI من الجدول الدوري وتشمل: الأوكسجين (O)، الكبريت (S)، السيلينيوم (Se) والتيلوريد (Te)، نذكر من هذه المركبات: ZnO، ZnS، ZnSe، ZnTe، CdO، CdS، CdSe، CdTe... [28]. حيث تتميز هذه المواد بفجوة طاقة عريضة ومباشرة تتراوح ما بين 1.5-3.7 eV [29]. ويجدر الإشارة

إلى أن لهذه المركبات تركيبين بلوريين أساسيين وهما: إما سداسي (Hexagonal) من نوع (Wurtzite) أو مكعب (Cubic) من نوع مشبك الزنك (Zincblende) [28، 30]. وبفضل إمتلاك مواد هذه المجموعة لخواص مهمة أدى لإستخدامها وبشكل كبير في التطبيقات الإلكترونية. كما يوضح الجدول (3-I) أهم الخواص الفيزيائية لهذه المواد:

الجدول (3-I): يوضح أهم الخواص الفيزيائية لمركبات المجموعة II-VI من الجدول الدوري [31].

درجة الانصهار (C°)	الفجوة الممنوعة (eV)	d_{hkl} (Å°)	مركبات المجموعة II-VI
1830	3.75	2.36	ZnS
1515	2.72	2.45	ZnSe
1295	2.27	2.64	ZnTe
1750	2.42	2.52	CdS
1258	1.75	2.62	CdSe
1098	1.51	2.79	CdTe

2.I. مركب كبريتيد الكاديوم (CdS):

Cadmium sulphide complex (CdS)

1.2.I. الكاديوم:

Cadmium

1.1.2.I. لمحة تاريخية:

الكاديوم (Cadmium) إسمه اللاتيني كادمية (Cadmia) واليوناني كالامين (Calamine) "كربونات الزنك"، إكتشفه العالم فريدريك سترومير (F. Stromeyer) في ألمانيا عام 1817. حيث وجد سترومير العنصر الجديد كشائبة في كربونات الزنك. حيث لاحظ سترومير في أثناء دراسته لهذا المعدن أن بعض العينات المشوبة من الكالامين تغير لونها عند التسخين، في حين أن الكالامين الخالي من الشوائب لا يتغير لونه. وإستمر في دراسة هذه النتائج إلى أن عزل الكاديوم (Cd) [32].



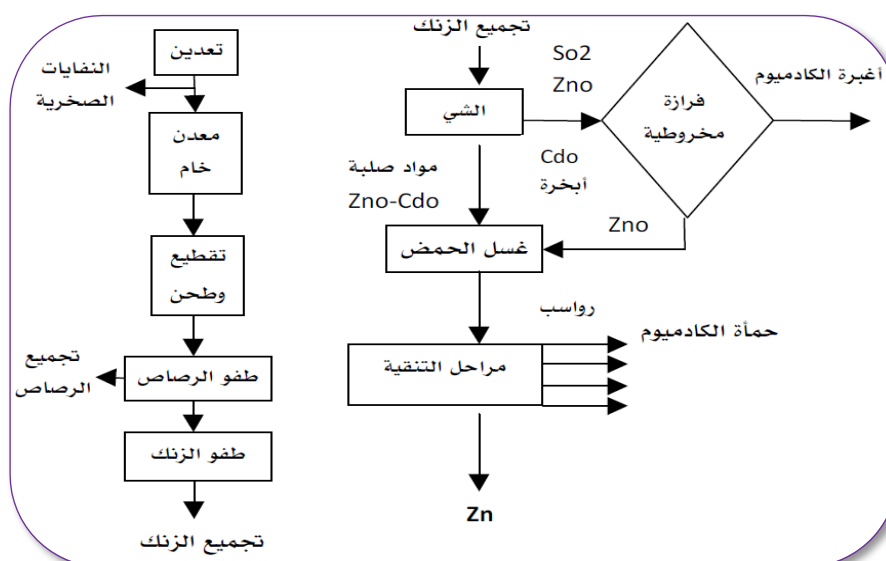
الشكل (I-5): عنصر الكاديوم Cd [32].

الشكل (I-4): فريدريك سترومر [32].

ومن خلال نتائج دراسة العالم سترومر تم إنتاج مادة الكاديوم، حيث كان الإستخدام الرئيسي لها في تلبيس خلائط الفولاذ والنحاس لمنع التآكل. وقد أستخدم كذلك كصبغة وكمثبت على البلاستيك [32].

2.1.2.I. تعريف:

يعتبر الكاديوم معدنا نادراً نسبياً، ويتواجد بتركيز منخفضة في القشرة الأرضية، إذ لا يتواجد وحيداً في الطبيعة وإنما مع خامات معدنية أخرى. كما يعد الكاديوم منتجاً ثانوياً لعمليات صهر العديد من المعادن الخام الرئيسية (كالنحاس، الزنك، الرصاص والذهب)، حيث يشرح الشكل التالي طريقة إستخلاص الكاديوم من تعدين الزنك وتكريره [32]:



الشكل (I-6): إستخلاص الكاديوم من تعدين الزنك وتكريره [32].

الكاديوم معدن لين، فضي مائل للأبيض، وهو معدن مطواع، يعاد تبلوره تلقائياً بالصب والتبريد المفاجئ، حيث يفقد الكاديوم بريقه بالهواء الرطب، ويصدأ بسرعة بالتعرض لـ SO_2 و NH_3 الرطب. كما أنه يهاجم من قبل معظم الأكاسيد، ولكن بشكل أبطئ من الزنك، كما أن أكاسيد الكاديوم وهيدروكسيدات غير قابلة للانحلال في ماءات الصوديوم. الكاديوم ومركباته غير قابلة للإحتراق، وقد تتفكك في الحرائق وتطلق أبخرة سامة وضارة، كما يتفاعل الكاديوم الساخن مع الهالوجين، الفوسفور، السيليونيوم والكبريت... [32].

تكافؤ الكاديوم الإعتيادي (+2) ويعد كبريتيد الكاديوم (CdS) المركب الأكثر إنتشاراً، كما توجد بعض مركبات الكاديوم بتكافؤ (+1) [32].

وتتلخص بعض أهم خواص هذا العنصر في الجدول الموالي:

الجدول (4-I): أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لعنصر الكاديوم (Cd) [28، 32، 33].

الخاصية	القيمة
العدد الذري	48
الحالة الفيزيائية والمظهر	عبارة عن كتل معدنية طرية
اللون	أبيض مائل للزرقة أو رمادي
الكتلة الحجمية	8.6 g/cm ³
الكتلة المولية	112.41 g/mole
الذوبان	غير قابل للذوبان في الماء الساخن أو البارد
درجة الغليان	765 C°
درجة الانصهار	321C°
البنية البلورية	سداسية
نصف القطر الذري	[34] 2.89 A°

I.2.2. الكبريتيد:

Sulphide

I.2.2.1. لمحة تاريخية:

عُرف الكبريت (S) منذ القدم، حيث أستخدم من قبل المصريين القدماء في تبيض الأقمشة وفي بعض الصناعات الأخرى منذ حوالي 2000 سنة قبل الميلاد، كما استخدمه الصينيون بعد ذلك في صناعة مسحوق البارود، وإستخدامه الكيميائيون العرب في إنتاج حمض الكبريت الذي أطلقوا عليه فيما بعد زيت الزاج (Sulfuric acid). وذلك نظرًا لتواجده في الطبيعة بصورة حرة و متبلورة. كما يتواجد الكبريت بكميات كبيرة بحالة منفردة وخاصة في الأماكن البركانية نتيجة لتفاعل غازي كبريتيد الهيدروجين وثاني أكسيد الكبريت اللذان يتصاعدان ضمن الغازات الأخرى. [35]

يتحد الكبريت مع الكثير من المعادن مشكلا بذلك كبريتيدات مثل: كبريتيد الكاديوم (CdS)، كبريتيد الزنك (ZnS)، كبريتيد الرصاص (PbS)...[35].

I.2.2.2. تعريف:

الكبريت هو عنصر من عناصر المجموعة VI من الجدول الدوري والتي تعرف أيضا بمجموعة الشالكوجين، والكبريتيد هو عبارة عن أيونات هذا العنصر ذات الأكسدة (S^{2-})، ويمكن الحصول عليه من العديد من المصادر نذكر منها [36]:

- الثوريا (Thiourea): وصيغته الكيميائية $(SC(NH_2)_2)$ ويعد المصدر الأكثر شيوعًا وإستخدامًا، حيث يتم إستعماله في وسط قاعدي ($PH > 7$).
- ثنائي ميثيل ثوريا (Dimethylthiourea): وصيغته الكيميائية $((CH_3)NHC(S)NH(CH_3))$ وهو أقل إستعمالًا من الثوريا.
- ثيوسيتاميد (Thioacetamide): أستعمل لفترة طويلة ككاشف تحليلي لترسب الكبريتيدات المعدنية، صيغته الكيميائية $(H_3C.C(S)NH_2)$ ، ويستعمل غالبًا في الأوساط الحامضية القوية ($PH \leq 2$)، وكذا يمكن إستخدامه في الأوساط القاعدية أيضًا والذي يعتبر التحلل فيها أسرع.

- ثيوسلفات (Thiosulphate): وصيغته الكيميائية $(S_2O_3^{2-})$ وعادةً يستخدم في الأوساط الحامضية الضعيفة ($PH \geq 3$).

ويمثل الجدول (5-I) أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية للكبريتيد:

الجدول (5-I): أهم الخواص الكيميائية والفيزيائية لعنصر الكبريتيد (S^{2-}) [28، 33].

الخاصية	القيمة
العدد الذري	16
الحالة الفيزيائية والمظهر	صلب
اللون	أصفر
الكتلة الحجمية	2.06 g/cm^3
الكتلة المولية	32.064 g/mole
درجة الغليان	445 C°
درجة الانصهار	119 C°

3.2.I. كبريتيد الكاديوم:

Cadmium sulphide

1.3.2.I. لمحة تاريخية:

على مر السنين كان لأغشية CdS أهمية كبيرة وخاصة في الخلايا الشمسية، حيث أستمُلت فيها على نطاق واسع كطبقة نافذة من النوع n، كما أجريت بحوث عديدة حوله وهو على هيئة أغشية رقيقة، حيث دُرِس إمكانية الاستفادة منها في كثير من التطبيقات المهمة. حيث درس كل من الباحثان كوك وشيرستري (Cook & Christy) سنة 1980 الخواص الضوئية لأغشية كبريتيد الكاديوم متعدد التبلور، حيث حُسبت كلاً من الإنعكاسية والنفاذية، وتم تحضير هذه الأغشية بطريقة التبخير الحراري بالفراغ على ركائز سليكونية منصهرة. وبعد سنة من ذلك درس الباحثان شو وووك (Chow & Kwok) الخواص الإلكترونية والبنوية لأغشية CdS المحضرة بطريقة الرش الكيميائي، حيث تم إنطلاقاً من هذه الأغشية تصنيع خلايا شمسية، حيث لاحظوا أن درجة حرارة القاعدة لها دور مهم في تحديد التركيب الحبيبي وخواص إنتقال حاملات الشحنة [37]. وغيرهم من الباحثين الذين إهتموا بدراسة أغشية CdS وبكل الطرق، وذلك لمعرفة خصائصها والتي تُمكن بدورها من تحديد تطبيقاتها ومختلف مجالات إستعمالها.

2.3.2.I. تعريف:

كبريتيد الكاديوم (Cadmium Sulphide) هو مركب كيميائي له الصيغة CdS، ويصنف ضمن أنصاف النواقل الثنائية حيث ينتمي للمجموعة (II–VI) من الجدول الدوري. حيث يتشكل نتيجة إتحاد عنصرين، الأول من العمود الثاني (II) ألا وهو Cd والثاني من العمود السادس (VI) وهو S [27، 38، 39]. (لاحظ الجدول (6-I)).

الجدول (I-6): جزء من الجدول الدوري [40].

		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
		B	C	N	O	F
IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Au	Hg	Ti	Pb	Bi	Po	At

أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذا المركب محددة في الجدول الآتي:

الجدول (I-7): أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لمركب CdS [28، 32، 33].

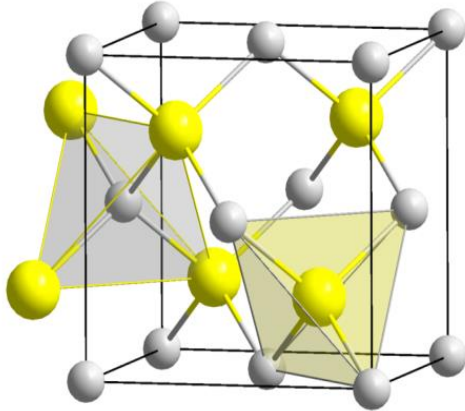
الخاصية	القيمة
الحالة الفيزيائية والمظهر	صلب (مسحوق صلب)
اللون	أصفر فاتح، بلورات بنية أو أصفر مائل للبني
الكتلة الحجمية	4.82 g/cm ³
الكتلة المولية	144.46 g/mole
الذوبان	غير قابل للذوبان في الماء الساخن أو البارد
درجة الغليان	1750 C°
درجة الانصهار	980 C°
معامل الإنكسار	2.51

وبفضل كل الخواص المذكورة أعلاه كسبت مادة كبريتيد الكاديوم مكانة مهمة بالنسبة للباحثين وخاصة وهي على شكل أغشية رقيقة لأن لها خصائص فيزيائية وكيميائية لا مثيل لها والتي تختلف إختلافاً كبيراً عن المادة الخام المكونة لها وهي في حالتها الكمية (Bulk) [41، 42]، حيث أصبح لأغشية CdS دوراً كبيراً في التكنولوجيا الكهروضوئية والأجهزة الإلكترونية ... [39، 43]. (سنشرح في العناوين الموالية).

I.3.3.2. الخواص البنيوية:

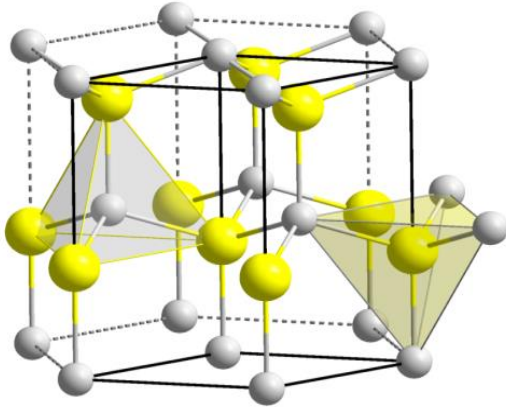
Structural properties

مركب CdS هو مركب متعدد التبلور (Polycrystalline) [44، 45]، التركيب البلوري له يكون إما سداسي من نوع (Wurtzite) والذي يعد الأكثر استقراراً في درجات حرارة الغرفة أو مكعب من نوع مشبك الزنك [27، 38] والذي يشبه الماس في تركيبه (Diamond) [9، 41] أو مختلط (Mixed) [27] حيث يمكن الحصول عليه عن طريق المعالجة الحرارية [46]. وترتبط أيونات الكبريت والكاديوم رابطة تساهمية ناتجة عن اشتراك إلكترونين بين ذرة الكبريت والكاديوم [37، 47]. ويجدر الإشارة بأن تواجد CdS في إحدى البنيات السابقة تتحكم فيه ظروف التحضير.

1.3.3.2.I. البنية المكعبة (مشبك الزنك):*Cubic structure (Zincblende)*

يملك كبريتيد الكاديوم بنية بلورية مكعبة متمركزة الأوجه (CFC) [48، 49]، إذ يحاط كل أيون كبريت بأربعة أيونات كاديوم وبمسافات متساوية مشكلة بذلك هيكلًا رباعيًا منتظمًا مركزه أيون الكبريت ونفس الشيء بالنسبة للكاديوم [34، 48]. تحتوي الخلية الواحدة على (8) ذرات "Cd 4 و ذرات S"، حيث تحتل ذرات الكبريت الأربعة المواقع التالية: $(0,0,0)$ ، $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ، $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ، $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. أما ذرات الكاديوم فتحتل المواقع الآتية: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ، $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ ، $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ ، $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$. حيث يقدر ثابت شبكتها بـ $a = 5.811 \text{ \AA}$ [51، 52]، وهي ممثلة في الصورة المقابلة:

الشكل (7-I): البنية المكعبة.

2.3.3.2.I. البنية السداسية:*Hexagonal structure (Wurtzite)*

يمكن أن يتواجد مركب CdS على هيئة بنية سداسية، كما هو موضحة في الشكل (4-I)، حيث تتكون كل خلية عنصرية من جزيئتي CdS، ذرتا Cd تحتلان المواقع الآتية: $(0,0,0)$ ، $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3})$ ، أما ذرتا S فمحددتان بالمواقع: $(0,0,4)$ ، $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$ ، حيث $u \approx \frac{3}{8}$ وترتبط كل ذرة Cd مع أربع ذرات S متوضعة في قمم رباعي الأسطح [50].

الشكل (8-I): البنية السداسية.

ويوضح الجدول (8-I) ثوابت الشبكة للبنيتين المكعبة والسداسية وفق عدة مراجع وفي ظروف تحضير مختلفة:

الجدول (8-I): قيم معلمات الشبكة للبنية السداسية والمكعبة من CdS تم الحصول عليها تحت شروط مختلفة.

البنية السداسية			
المرجع	c/a	c (Å°)	a (Å°)
53	1.606	6.518	4.058
54	1.564	6.504	4.158
54	1.623 (مسحوق)	6.722 (مسحوق)	4.142 (مسحوق)
55	1.621	6.704	4.135
56	1.612	6.720	4.168
البنية المكعبة			
المرجع		a (Å°)	
53		5.833	
57		5.811	

3.3.3.2.I البنية المختلطة:

Mixed structure

وكثيرا ما يظهر هذا التركيب المختلط وذلك لكون الطاقة اللازمة لتكوين إحدى هاتين البنيتين متقاربة [58]. حيث لاحظ الكثير من الباحثين أن هذا الخليط يتشكل غالبا في حالة الترسيب لمدة تتجاوز 30 دقيقة [27، 59].

4.3.2.I الخواص الضوئية:

Optical properties

تمتلك مادة CdS فجوة طاقة مباشرة (Direct Band Gap) [37، 40] وتوصيلية ضوئية عالية [34، 35]، ويقدر عرض الحزمة الطاقية بـ 2.4 eV [41، 44، 45] أي عند طول موجي 0.52 μm [37، 38] بالنسبة للبنية المكعبة و 2.5 eV فيما يخص البنية السداسية [60]، وبالتالي يكون في منطقة اللون الأخضر من الطيف المرئي "المنطقة القصيرة" [37]، ومنه يمكن الإستنتاج أن أغشية CdS ذات إمتصاصية عند الأطوال الموجية المرئية القصيرة بينما تكون نافذة للأطوال الموجية المرئية الطويلة "الأحمر والأصفر" [61]. لأغلب أغشية CdS شفافية ضوئية عالية جداً تتراوح ما بين (60-90)% في المناطق المرئية من الطيف الشمسي (520-850 nm) [54]، إضافة لكونه نصف ناقل من النوع n (n-type) [37، 38].

5.3.2.I الدراسات السابقة:

في الآونة الأخيرة تم اللجوء إلى تحضير ودراسة أغشية كبريتيد الكاديوم وبعده طرق منها: التبخير الحراري الفراغي [45، 62]، الرش الكيميائي بالإنحلال الحراري [41، 63]. وذلك لما لهذه المادة من أهمية كبيرة وخاصة في التطبيقات الإلكترونية [63]، ومن أهم هذه الطرق طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي وفيما يلي سيُسلط الضوء على أهم هذه الدراسات:

- قام الباحث Aldrin Antony سنة 2004 بترسيب الأغشية الرقيقة لـ CdS على ركائز مختلفة "زجاج وركائز الزجاج المطلية بـ ITO"، وذلك باستعمال تقنية CBD، حيث إستعان بـ كلوريد الكاديوم (CdCl₂) كمصدر للكاديوم.

ومن خلال نتائج إنعراج الأشعة السينية تم الحصول على قمة واحدة عند $2\theta = 26.6^\circ$ ، وبالتالي يمكن أن تكون البنية مكعبة عند الاتجاه (111)، أوبنية سداسية عند الاتجاه (002). كما تباينت الفجوة الطاقية الممنوعة ما بين 2.43eV و 2.67eV، إضافة إلى الحصول على أغشية ذات مقاومة منخفضة ($\Omega.cm$) (10^2) وشفافية جد كبيرة (تفوق 80 %) في المنطقة المرئية [64].

- درس الباحث Be Xuan Hop وآخرون في عام 2008 تأثير إختلاف تراكيز Cd على الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية CdS والمحضرة بواسطة CBD. وذلك بإستخدام $CdSO_4$ كمصدر للكاميوم. وبينت نتائج XRD أن أغشية CdS المحضرة متعددة التبلور من نوع مكعب [65].
- في سنة 2009 درس الباحث هاني خلف خصائص أغشية CdS وذلك بإستعمال أربع مصادر مختلفة لـ Cd وهي: كبريتات الكاديوم ($CdSO_4$)، خلات الكاديوم ($(Cd(CH_3COO)_2)$)، كلوريد الكاديوم ($CdCl_2$) وأنديوم الكاديوم (CdI_2) والمرسبة بتقنية CBD. وذلك بغية دراسة تأثير مصادر الكاديوم على الخواص الكهربائية، الضوئية والبنيوية للأغشية. وأوضحت نتائج XRD أن البنية البلورية للأغشية الأربعة هي بنية مكعبة، حيث الاتجاه (111) هو المفضل، كما بينت تجاربه أن إستخدام $CdSO_4$ أدى إلى معدل نمو أسرع بكثير من المصادر الأخرى. كما أظهرت تجاربه أن جميع الأغشية تتمتع بشفافية عالية، وخاصة أغشية $CdCl_2$ وذلك لإستواء سطحها وتمائلها. أما بخصوص الفجوة الطاقية الممنوعة فكانت تتراوح بين 2.25 eV و 2.36 eV وهي الخاصة بالمصدر $CdSO_4$ [29].
- كما درس M.S. Aida وآخرون سنة 2009 الخصائص البنيوية والضوئية للأغشية الرقيقة من CdS المرسبة بتقنية الحمام الكيميائي، واستعملوا كبريتات الكاديوم كمصدر لـ Cd، ومن خلال دراسة الأغشية المرسبة تبين أن E_g تتراوح ما بين 2 eV و 3.34 eV، إضافة إلى الحصول على شفافية عالية "70 %" وعلى بنية مكعبة [66].
- وخلال عام 2016 قام كلا من A. Beggas وآخرون بترسيب أغشية CdS بالإستعانة بالمصدر $CdCO_3$ وبتقنية CBD. حيث تمت دراسة الأغشية المحضرة بنيويا وضوئيا، حيث تجاوزت الشفافية عتبة 70%، أما بخصوص E_g فتباينت بين 2.42 eV و 2.46 eV، مع الحصول على بنية سداسية [61].

6.3.2.I. تطبيقات الأغشية الرقيقة لـ CdS:

CdS thin films applications

يعد كبريتيد الكاديوم من المواد الأكثر إستخداماً في الإلكترونيات الضوئية، وهذا بفضل النفاذية الجيدة والفجوة الطاقية الواسعة (2.4 eV). حيث يتم إستخدامه كطبقة رقيقة في مختلف الأجهزة [67]. وتستخدم أساساً CdS في الأصباغ، وخاصة أصباغ الفلوريسنت (تلفزيونات الإسقاط الملونة، شاشات الليزر)، كما تستخدم في صباغة المنسوجات، الورق، المطاط، البلاستيك والنظارات إضافة إلى إستخدامها وبشكل كبير في صناعة الإلكترونيات (الترانزستورات)، وكذا في مجال الإلكترونيات الضوئية (التنائيات المضئية، المصابيح، الكاشفات الضوئية، المرشحات الضوئية، تصنيع الخلايا الشمسية...) [67].

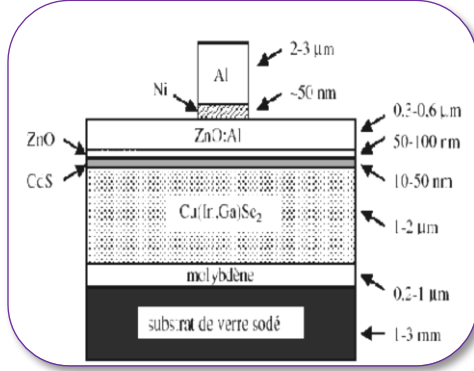
7.3.2.I. أمثلة عن التطبيقات:

1.7.3.2.I. في الإلكترونيات الضوئية:

In optoelectronics

أ. الخلايا الكهروضوئية (الخلايا الشمسية، البطاريات الشمسية):

Photovoltaic cells (Solar cells, Solar batteries)



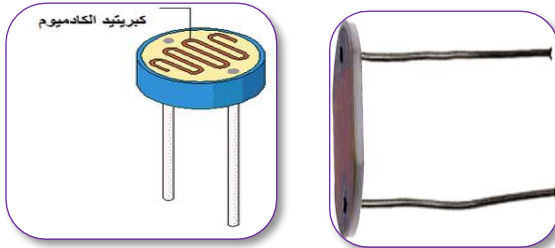
الشكل (9-I): رسم بياني مبسط لخلاية شمسية رقيقة من نوع CIGS [67].

في سنة 1980 بدأ الاعتماد على المبدأ الأساسي للوصلة p-n في عمل الخلايا الشمسية، وفي القطاع الصناعي، بدأ عدد من الشركات تطوير الوحدات الكهروضوئية المستندة على CuInGaSe_2 [67].

كما هو موضح في الشكل (9-I) المقابل حالة بطارية ضوئية (Photopile) على أساس (Cu(InGa)Se_2) ، حيث أستخدمت في هذه الحالة طبقة رقيقة من CdS من النوع n عازلة بحيث تشكل القطب السالب للوصلة p-n.

ب. المقاومات الضوئية:

Photoresistors

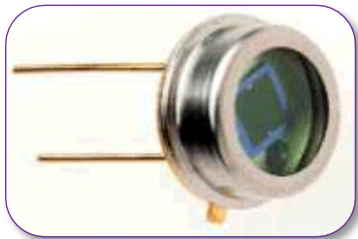


حيث يتم الإستعانة بأغشية CdS الرقيقة في العديد من المقاومات الضوئية، ويتم تغليفها بمادة شفافة ومضادة للماء، من أجل منع الرطوبة لأنها تؤثر على قيم المقاومة. وتعتمد مقاومتها الكهربائية على شدة الإضاءة المعرضة لها، فمع زيادة شدة الإضاءة تنخفض المقاومة، لكن زمن استجابته بطيء [68].

الشكل (10-I): مقاومة ضوئية باستخدام أغشية CdS [33].

ج. الصمام الضوئي:

Photodiodes



يتم تشكيل الصمام الضوئي عن طريق الوصلة p-n التي يمكن أن تكون مضيئة خارجياً. وهو يعمل في الإستقطاب العكسي، كما أنه يمتلك زمن إستجابة أسرع وأكثر خطية من المقاومة الضوئية، ولكن التيار الكهروضوئي أقل [68].

الشكل (11-I): صمام ضوئي باستخدام أغشية CdS [33].

د. المضواء:

Photometre



وهو موضح في الشكل (12-I)، حيث تستخدم مادة يمكن من خلالها إطلاق الإلكترونات أو المواد التي تتغير مقاومتها تحت تأثير الضوء الساقط. وضمن هذه المواد CdS، CdSe و CdTe والتي تعد مناسبة لهذا الغرض في شكل مواد نصف ناقلة [68].

الشكل (12-I): مضواء باستخدام أغشية CdS [33].

2.7.3.2.I. الصباغة والديكور:

Dyeing and decoration



يعد CdS من بين المواد الملونة، والأصباغ عادة ما تكون مركبات غير عضوية وغير قابلة للذوبان تجلب لونها من خلال ربط نفسها بالأشياء. CdS هو عبارة عن صبغة صفراء، لديها صلابة عالية فيما يتعلق بالضوء. ويمكن خلطه بنسب مختلفة مع سيلينيوم الكاديوم (CdSe، أحمر)، كبريتيد الزئبق (HgS، قرمزي)، كبريتيد الزنك (ZnS، أبيض) ومع كبريتات الباريوم (BaSO₄، أبيض)، وبهذه الطريقة يمكن الحصول على عدد كبير من الألوان المختلفة. وتستخدم هذه الأصباغ في الطلاء والزجاج (على سبيل المثال في إشارات المرور) والمنسوجات والورق والمطاط والمواد الاصطناعية (على سبيل المثال السترات النجاة وخود العمل الشكل (13-I)، والمينا والسيراميك [68].

الشكل (13-I): خودة العمل القائمة على نظام CdS [33].

خلاصة الفصل:

في هذا الفصل تم التعرف على ماهية أنصاف النواقل، أنواعها والبنى البلورية التي يمكن أن تتواجد على هيئتها، كما تم التطرق إلى مركب CdS والذي يعد ضمن أهم أنصاف النواقل الثنائية متعددة التبلور، والذي ينتمي للمجموعة (II-VI) من الجدول الدوري. حيث يمتلك فجوة طاقة مباشرة، وإمكانية تواجده على هيئة بنيتين مكعبة أو سداسية.

ويجدر الذكر إلى أن أغلب إستخدامات مادة CdS وهي على شكل أغشية رقيقة، لما تتميز به من خصائص تفرد بها عن المادة الخام.

مراجع الفصل الأول:

- [1] ف. ك. تقلا، "مقدمة في فيزياء أشباه الموصلات"، ديوان المطبوعات الجامعية، الأردن، ص. 8-14، (1992).
- [2] م. قعق، "الإلكترونيات الأساسية"، جامعة دمشق، دمشق، ص. 299-317، 2015.
- [3] S. S. AL-RAWI, S. J. SHAKIR and Y. N. HUSAN, "Solid state physics", publishing of Mousal University Arabic Version, Mousal, (1990).
- [4] ك. ي. محمد و م. ص. السبكي، "الطاقة الكهروشمسية"، giz، مصر، ص. 60-64، (2016).
- [5] H. T. GRAHN, "Introduction to semiconductor physics", World scietific publishing, London, P.1-10, (2001).
- [6] P. S. KIREEV, "Semiconductor physics", Publishers Moscow, Moscow, P.16-331, (1978).
- [7] B. G. STREETMAN and S. BANERJEE, "Solid state electronic devices", Prentice hall, New Jersey, (2000).
- [8] I. BERGER, "Semiconductor Materials", CRC Press, New York, P. 15-35 (1997).
- [9] K. SEEGER, "Semiconductor Physics", Springer, New York, P.1-9 (1965).
- [10] A. TRIBBLE, "Electrical engineering material and devices", University of Iowa, Iowa , (2002).
- [11] م. ج. يوسف، "فيزياء الحالة الصلبة"، مطبعة جامعة بغداد، بغداد، (1989).
- [12] م. م. شاكر و م. ش. مجيد، "أساسيات الإلكترونيات"، المعهد الفني، الموصل، (1978).
- [13] M. A. OMER, "Elementary of solid state physics", Addison Wesley publishing company, Boston, (1975).
- [14] A. N. DORAL, "Semiconductor Physics and devices", IrWin, USA, (1992).
- [15] A. G. NILENS, "Deep impurity in Semiconductor", Wiley inter science publication, New Jersey, (1973).
- [16] D. A. N EAMEN, "Semiconductor physics and devices", Published by McGraw-Hill , P. 1-23, (2003).
- [17] M. OHRING, "Materials science of thin films", Academic Press, San Diego, P.1-24, (2002).
- [18] J. H. WERNER, R. DASSOW, T. J. RINKE, J. R. KOHLER, R. B. BERGMANN, "From phycrystalline to single crystalline silicon on glass", Thin solid films, USA, P. 95-100, (2001).
- [19] C. MWOLFE, N. HOLOUYAK, G. B. STILLMAN, "Physical properties of semiconductor", Prentice hall, New York, (1989).
- [20] B. L. MATTES, "Polycrystalline and amorphous thin films and devices", Academic Press, San Diego, (1980).

- [21] M. G. YOUSIF, "Solid state physics", published by Baghdad university, Baghdad, (1989).
- [22] م. ن. مقادسي، "علم المواد"، مطبعة جامعة بغداد، بغداد، (1990).
- [23] A. MADAM, M. P. SHOW, "The physics and application of amorphous semiconductor", Academic press, San Diego, (1986).
- [24] B. L. MATTES, "Polycrystalline and amorphous thin films and devices", Academic press, San Diego, (1980).
- [25] مارتن، أ. كرين، "الخلايا الشمسية"، مطبعة جامعة الموصل، العراق، (1989).
- [26] Y. N. A-JAMMAL, "Solid state physics", published by Al-Mousal university, Iraq, (1990).
- [27] ف. ح. خليل، و. أ. طه وس. ج. قاسم، تحضير ودراسة الخواص التركيبية للأغشية الرقيقة CdS و CdTe، مجلة البصرة للعلوم، المجلد 26، العدد 1، ص. 28-37 (2012).
- [28] S. ADACHI, "Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors", John Wiley & Sons Ltd, Chichester- England, P. 6-20 (2005).
- [29] H. M. KHALLAF, "Chemical bath d eposition of group ii-vi semiconductor thin films for solar cells applications", Doctoral thesis, University of Central Florida, USA, P. 14-57 (2009).
- [30] S. IGMATOWICZ and A. KOBENDZA, "Semiconducting thin films A^{II} B^{VI} compounds", John Wiley & Sons, New Work, (1981).
- [31] N. KH. ABRIKOSOV, V. F. BANKINA, L. V. PORETSHAYA, L. E. SHELIMOVA and E. V. SHUDNOVA, "Semiconducting II-VI, IV-VI and V-VI compounds", plenum press, New York, (1969).
- [32] منظمة العمل العربية، "التسممات المهنية الناتجة عن الكاديوم ومركباته"، المعهد العربي للصحة والسلامة المهنية، سوريا، ص. 9-11، 23-39 (2010).
- [33] S. HARIECH, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", M.Sc. Thèse, Universite Mentouri-Constantine, Algeria, P. 39-51 (2009).
- [34] ن. ع. أحمد و م. أ. سليمان، "علم البلورات والأشعة السينية"، دار الفكر العربي، مصر، ص. 13-34 (2005).
- [35] سامي طوبيا، نظير عربان، "الكيمياء العامة وغير العضوية"، وكالة المطبوعات، الأردن، (1979).
- [36] G. HODES, "Chemical solution deposition of semiconductor films", Marcel Dekker, New York, P. 101-102 (2002).
- [37] ب. خ. محمد، دراسة بعض الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية كبريتيد الكاديوم المحضر بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة بغداد للعلوم، مجلد 6، العدد 3، ص. 519-525 (2009).

- [38] ص. ق. هزاع وج. ص. محمد علي، دراسة الخصائص البصرية والتركيبية لأغشية كبريتيد الكادميوم غير المشوبة والمشوبة بالألمنيوم، مجلة ديالى للعلوم، المجلد 8، العدد 3، ص. 26-35 (2012).
- [39] H. L. Pushpalatha, S. Bellappa, T. L. Arayanaswamy and R. Ganesha, Structural and optical properties of CdS thin film obtained by chemical bath deposition and effect of annealing, Indian Journal of pure and applied physics, vol 52, P. 545-549 (2014).
- [40] K. W. WHITTEN and R. E. DAVIS, "Chemistry", Tenth Edition, Larry Peck, George G. Stanley, (2014).
- [41] هـ. هـ. احمد و ك. ع. عادم، تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكادميوم، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، مجلد 15، العدد 2، (2010).
- [42] ع. ر. أحمد، دراسة الخصائص البصرية لغشاء كبريتيد الكادميوم المشع بليزر الهيليوم- نيون، العراق.
- [43] هـ. ف. علوي، ب. د. بلاوه وهـ. ف. علي، دراسة الخصائص البصرية لغشاء CdS المحضر بطريقة التبخير الحراري في الفراغ، مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية، المجلد 22، العدد 4، ص. (2009).
- [44] هـ. م. ياسين، دراسة تأثير أشعة ليزر CO₂ على بعض الخواص البصرية والتركيبية لأغشية CdS المطعمة بالنيكل، مجلة أم سلمة للعلوم، المجلد 5، العدد 2، ص. 1-4 (2008).
- [45] هـ. هـ. احمد، دراسة بعض الخصائص البصرية والتركيبية لأغشية CdS النقية قبل وبعد التأثير بالليزر، تكريت للعلوم الصرفة، (2010).
- [46] D. LICOT, M. FROMENT, H. CACKINE and D. M. KOLB, "Advanced in electrochemical science and engineering", John Wiley & Sons, New Work, P.165 (1999).
- [47] ص. ج. محمد، خ. ح. رزيق وم. ش. مرعي، دراسة الخواص البصرية لغشاء كبريتيد الكادميوم (CdS) الرقيق، مجلة جامعة تكريت، المجلد 3، العدد 7، ص. 175-183 (2007).
- [48] C. KITTEL, "Introduction to solid state physics", 6th edition, P. 25-27, (1976).
- [49] S. MSZE, "Physics of semiconductor devices", John wiely and sons, 2nd edition, New York, (1981).
- [50] <http://www.pinna.cx/nano/these/thesehtml009.html>
- [51] V. Heerden, P. Bhattacharya and R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering, B10, P. 15-39 (2003).
- [52] A. E. Rakhshani, A.S. Al-Azab, J. Phys. Condens. Matter 12, P. 8745-8755 (2000).
- [53] S. Natalia, Kozhenikova, Andrey A. Rempel, Frank Hergert, Andreas Magerl, Thin Solid Films, 517, P. 2586 (2009).
- [54] A. E. Rakhshani, and A. S. Al- Azab, J. Phys: Condens, Mater 12, P. 8745 (2000).

- [55] K. Ranchandran, P. Philominathan, Applied Surface Science, 255, P. 5736 (2009).
- [56] S. Prabahar, M. Dhanam, Journal of Crystal Growth, 285, 41 (2005).
- [57] S. P. Modal, H. Mullik, T. Lavanya, H. Dhar, and K. Ray, Journal of Applied Physics, 102, 064305 (2007).
- [58] N. R. Pavaskar, C. A. Menezes, A. P. B. Sinha, J. Electrochem Soc. 124, P. 743 (1977).
- [59] Bayer, D. S. Boyler, P. O. Brien, J. Mater. Chem. 12, 2940 (2002).
- [60] O.VIGIL, A. A. ARIAS, F. GUZ, G. CONTRERAS and O. ZELAU, Materials Research Bulletin, 36, P.521 (2001).
- [61] A. Beggas, B. Benhaoua, A. Attaf and M.S. Aida, Growth study of CdS thin films deposited by chemical bath, Elsevier Optik, 127, P. 8423-8430 (2016).
- [62] إ. ص. حسن، دراسة الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة (CdS) المحضرة بتقنية التبخير الحراري، مجلة كلية التربية، المجلد الأول، العدد الأول، ص. 417-429 (2012).
- [63] T. Abdul-Hameed Abbas, Influence of Substrate Material on Structure Formation and Optical Properties of CdS Thin Films by Chemical Spray Pyrolysis, Diyala journal for pure sciences, N^o 3, (2017).
- [64] A. ANTONY, "Preparation and characterisation of certain II-VI, I-III-VI₂ semiconductor thin films and transparent conducting oxides ", Doctoral thesis, Cochin University of Science and Technology, India, P. 53-66 (2004).
- [65] B. Hop, H. Trinh, K. Dat and P. Bao, Growth of CdS thin films by chemical bath deposition technique, VNU Journal of Science, N^o 24, P. 119-123 (2008).
- [66] H. Moualkia, S. Hariech and M.S. Aida, Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition, Thin Solid Films, N^o 518, P. 1259-1262 (2009).
- [67] R. H. Mauch, M. Ruckh, J. Hedström, D. Lincot, J. Kessler, R. Klinger, L. Stolt, J. Vedel, H-W. Schock. In: 10th ECPV Solar Energy Conf, Lisbon Portugal, P. 1415 (1991).
- [68] G. Hodes, A. Albu-Yaron, F. Decker, P. Motisuke, Physical Review journals, B 36, P. 4215 (1987).

الفصل الثاني

الأغذية الرقيقة وطريقة الحما

الكيميائي

تمهيد:

في الفصل الأول تناولنا بعض التعريفات والمفاهيم والخصائص لأنصاف النواقل، وفي هذا الفصل سنتعرف على الأغشية الرقيقة تاريخها، مفهومها، مبدأ وطرق ترسيبها، آليات نموها، إضافة إلى تطبيقاتها.

1.II. لمحة تاريخية:

إن دراسة صفات المادة وهي على شكل أغشية رقيقة أثارت إنتباه الفيزيائيين منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر حيث أجريت العديد من البحوث المهمة في هذا المجال [1]، إذ أنه في بداية القرن التاسع عشر تقدمت وتطورت دراسة الجانب العملي للأغشية الرقيقة، حيث تم إستخدام العديد من أنصاف النواقل في تحضير أغشية رقيقة مثل السيلينيوم والسليكون [2، 3]، كما تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أنصاف النواقل [3، 4]. وقد شهد مجال الأغشية الرقيقة تقدماً كبيراً على يد العديد من العلماء. ففي سنة 1852 توصل كل من بنزن وكروف (Bunsen and Grov) إلى تحضير أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي (Chemical reactive) وتقنية التريز بالتفريغ التوهجي (Glow discharge sputtering)، في حين تمكن العالم (Faraday) سنة 1857 من الحصول على غشاء رقيق بإستخدام تقنية التبخير الحراري [5]، أما في سنة 1876 فقد قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين، وفي سنة 1887 تم التوصل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ والتي أستخدمت من قبل العالم (Kentt). وتقدمت دراسة الأغشية الرقيقة من خلال دراسات كل من (Fizeau)، (Qunik) و (Jamin). أما بالنسبة إلى الجانب النظري فقد دُرُس من قبل العالم (Drude)، حيث بدأت دراسة الخصائص الفيزيائية مع بداية القرن العشرين وحققت البحوث قفزة سريعة في هذا المجال [6]. وعلى مر السنين تنوعت وتعددت طرق تحضير الأغشية الرقيقة حيث لكل طريقة مميزات وصفاتها التي تميزها عن غيرها بغية الحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة تتلائم مع التطبيقات العلمية المختلفة.

2.II. مفهوم الأغشية الرقيقة:

Thin film concept

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والتي تبلورت عنها وأصبحت فرعاً قائماً بحد ذاته [7]، حيث أسهمت تقنية الأغشية الرقيقة إسهاماً كبيراً في دراسة أنصاف النواقل التي بدأ الإهتمام فيها منذ أوائل القرن التاسع عشر، وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية التي تختلف عن خواص المواد المكونة لها وهي في حالتها الحجمية " الكمية " [8].

الأغشية الرقيقة هي عبارة عن ترتيب لعناصر مادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغيراً جداً، يُعرف هذا البعد بالسُمك حيث لا يتعدى $1\mu\text{m}$ [4]، الفرق الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة وحالة الطبقات الرقيقة يتمثل في أنه: في الحالة الصلبة للمادة عموماً نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، ولكن في حالة الطبقات الرقيقة يكون العكس تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب، حيث كلما زاد إنخفاض السمك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية [9].

ترسب الأغشية الرقيقة دائماً يكون على ركيزة تستند إليها وتكون من الزجاج، السيلكون، الألمنيوم أو الكوارتز وغيرها اعتماداً على طبيعة الدراسة أو الحاجة العلمية [10]، لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار هذه الحقيقة أثناء تحضير الغشاء وهي أن طبيعة الركيزة لها أثر كبير على الخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة المرسبة عليها [9].

إذاً تمكن الأغشية الرقيقة من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة وبالتالي تمكن من الإقتصاد في إستخدام المواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم.

3.II. تطبيقات الأغشية الرقيقة:

Applications of thin films

أُستُخدمت الأغشية الرقيقة في مجالات علمية وتقنية عديدة حيث كانت لتطبيقاتها العملية المختلفة أثرًا واضحًا ومن هذه التطبيقات [11]:

أ- التطبيقات الإلكترونية:

Electronic applications

تم استثمار الأغشية الرقيقة في صناعة المتسعات (Capacitors)، الثنائيات (Diodes)، الدارات المتكاملة، المقاومات وفي الترانزستورات [5، 13]. إضافة إلى الإستعانة بها في الوصلة (PN)، أقطاب التوصيل وفي دوائر الفتح والغلق [8]. كما أستخدمت الأغشية في صناعة الثنائيات الباعثة للضوء (LEDs) ولوحات العرض البلازمية [12] إضافة إلى الحاسبات الرقمية (Digital computers) [10].

ب- التطبيقات الضوئية:

Optical applications

في المجالات الضوئية تم استثمار الأغشية الرقيقة في صناعة الخلايا الشمسية [8] والصمامات الضوئية [10]، وكذا صناعة الألياف البصرية المستخدمة في نقل المعلومات والإتصالات [8] والكواشف الضوئية، كما أستخدمت في عمليات التداخل التي وُظفت في عملية التصوير الفوتوغرافي وأجهزة الإستنساخ، كما تم استخدام الأغشية الرقيقة في صناعة المرشحات الضوئية (Optical filters) التي بدورها تتضمن تصميم مضادات الإنعكاس (Antireflection) إضافة إلى المرايا والمرشحات القطعية (Edg Filters) [5، 10، 13].

ج- التطبيقات المغناطيسية:

Magnetic applications

تم توظيف الأغشية الرقيقة في صناعة أجهزة الذاكرة المغناطيسية (Magnetic memory) (Devices)، المضخات (Amplifiers) والكواشف (Detectors) [10، 12] كما تم استثمار الأغشية في صناعة الأقراص الليزرية المدمجة [12].

د- التطبيقات الكيميائية:

Applications chemical

تستعمل في مواد الطلاء لمقاومة التآكل، أجهزة إستشعار الغاز، الدهانات الواقية... [14].

هـ- التطبيقات البيولوجية:

Biological applications

أجهزة الإستشعار البيولوجية الدقيقة، الرقائق الحيوية، المواد المتوافقة حيويًا (biocompatibles) [14].

و- التطبيقات في المجالات الحرارية:

Applications in thermal areas

أُستُخدمت الأغشية الرقيقة في عدة مجالات من بينها المجال الحراري، حيث ظهرت في المفاعلات الحرارية، وذلك باستخدام طبقة أوحاجز ليقال من التبادل الحراري بين الوسط الداخلي والخارجي، وبالتالي تحسين أداء المفاعلات (زيادة درجة الحرارة الداخلية) [14].

4.II. مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

Principle of thin films deposition

لترسيب غشاء رقيق على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للغشاء عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في إتصال مباشر مع الركيزة، إذ بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Van der Waals) أوتتفاعل كيميائيًا معها [15]. حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات، أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون صلب، سائل، غاز أو في الفراغ.

1.4.II. حالة وسط النقل الصلب:

The state of the solid transport milieu

في هذه الحالة قد تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل غشاء رقيق، غالبًا ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق الإتصال بين الجسيمات صعب جدًا [16].

2.4.II. حالة وسط النقل السائل:

The state of the liquid transport milieu

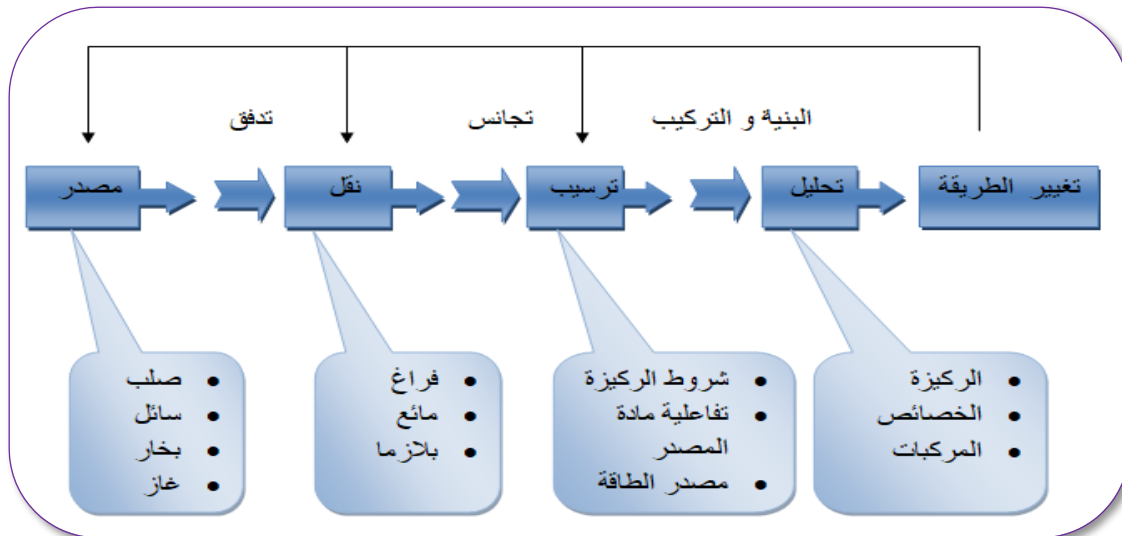
تمتاز هذه الطريقة بسهولة إستخدامها، و يرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة، كمثال على هذا نذكر طريقة هلام-سائل (SOL-GEL) [17] وطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) [18].

3.4.II. حالة وسط النقل الغازي أو الفراغ:

The state of the gas or vacuum transport milieu

يعتبر هذا الوسط الأكثر استخدامًا في مختلف طرق الترسيب مثلًا الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة متوسط المسار الحر (المسار بين تصادمين) [19]. تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة حيث يمكن إستخدام طرق متنوعة، إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على أغشية جيدة حيث تستخدم العديد من التقنيات والأساليب لهذه الأغراض.

الشكل الموالي يوضح مختلف خطوات تحضير الأغشية الرقيقة:



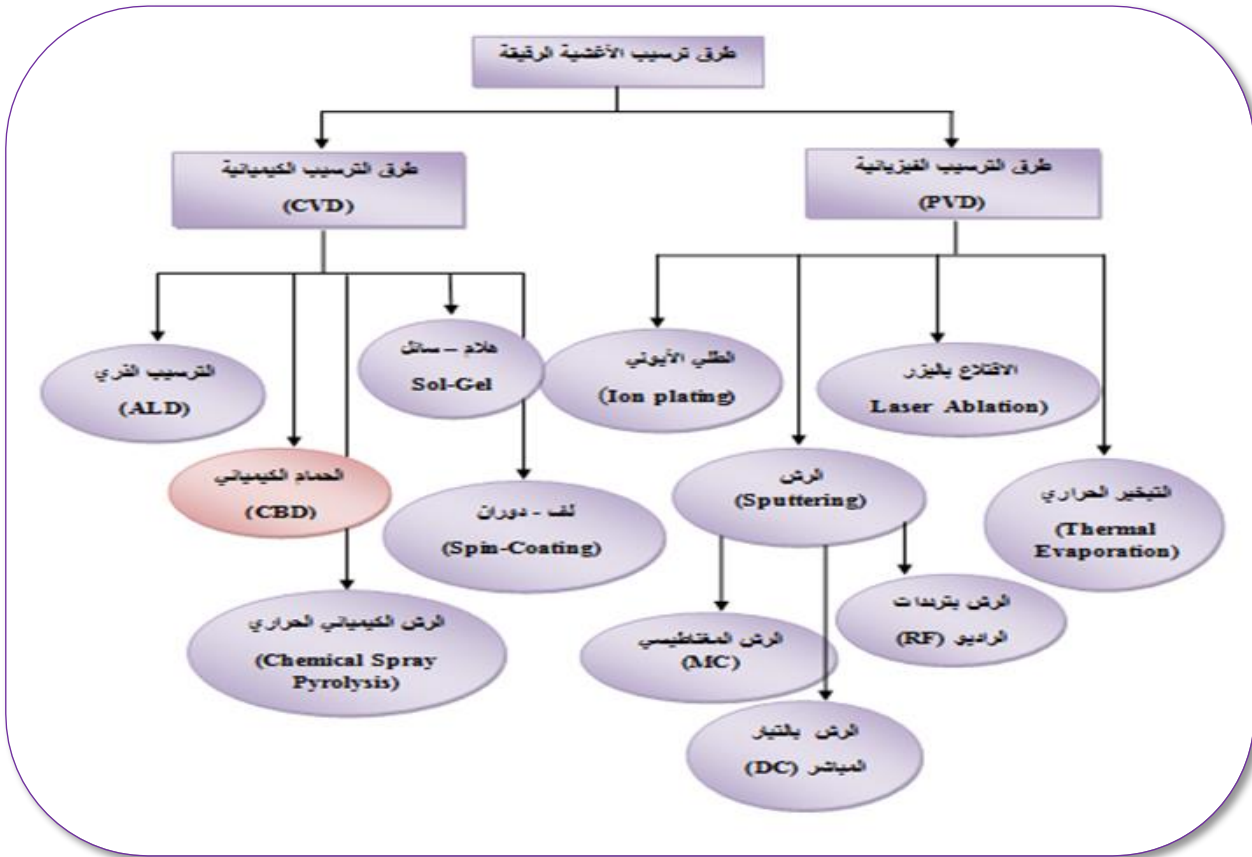
الشكل(II-1): مخطط يوضح خطوات تحضير الأغشية الرقيقة [20].

5.II. طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:

Thin film deposition methods

إن لطريقة تحضير الأغشية الرقيقة أهمية كبيرة، وذلك لما تمتلكه من تأثير كبير على الصفات الفيزيائية للغشاء [21]. وعلى مر السنين إكتشف وطور العلماء طرق عديدة ومختلفة لتحضير الأغشية الرقيقة، حيث لكل طريقة مميزات وخواص تنفرد بها لتؤدي الغرض الذي وُجدت من أجله. إن إختيار الطريقة المناسبة لتحضير الغشاء تعتمد على خواص عدة منها طبيعة التطبيق، نوعه، كلفة التحضير، سهولته وسرعته بالإضافة إلى نوع المواد المستخدمة في التحضير [21].

هناك طرق كثيرة للترسيب، تندرج معظمها تحت عنوانين بارزين هما: الطرق الفيزيائية والطرق الكيميائية. حيث تتجه الأنظار دومًا إلى الطرق البسيطة وغير المكلفة، والتي يمكن أن تجرى في الظروف العادية من الضغط والحرارة، وتعطي بنفس الوقت نتائج ذات دقة عالية مقارنة مع طرق أخرى معقدة تُستخدم فيها أجهزة ذات تقنيات حديثة وباهضة الثمن [22]. يوضح الشكل (2-II) مخططاً لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة.



الشكل (2-II): تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة.

1.5.II. تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي:

Chemical bath deposition technique

في هذا العمل تم استخدام طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي لتحضير أغشية رقيقة من CdS حيث تمتاز هذه الطريقة ببساطة الأجهزة المستخدمة وتوفرها محلياً، كما تعد هذه طريقة إقتصادية لقلة تكلفة الأجهزة والمواد المستعملة في تحضير الأغشية إضافة لاستعمالها في تحضير أغشية بمساحات واسعة أكثر مما توفره الطرق الأخرى.

II.1.1.5.1. لمحة تاريخية:

إن الترسيب الكيميائي للأغشية هو تقنية قديمة جداً، وتُعرف أيضاً بإسم تقنية نمو المحلول (solution growth)، ففي عام 1835 قدم (Liebig) أول ترسيب للفضة (مرآة فضية) باستخدام تقنية كيميائية [23]، [24]. كما عمل الثنائي (Kutzelnigg and Beutel) على عدة أنواع من الرواسب من محاليل الثيوكبريتات باستخدام تقنية الترسيب الكيميائي [25، 26]. وخلال سنة 1884 قدمت (Emerson Reynolds) ترسيب لأغشية PbS اعتماداً على التفاعل بين الثوريا وطرطرات الرصاص القلوية (Alkaline lead tartrate) حيث تُرسب كبريتيد الرصاص كطبقة رقيقة على جدران البيشر الذي وُضع فيه المحلول [27]. لفترة طويلة، كان الترسيب الكيميائي يقتصر أساساً على PbS و PbSe، حيث تمت أول عملية ترسيب لكبريتيد الكاديوم CdS في عام 1961، وهي الآن المادة الأكثر دراسة بواسطة هذه التقنية [28]. وقد تم تدريجياً تطوير مجموعه المواد التي ترسب بواسطة الترسيب الكيميائي، خاصة في الثمانينات من القرن العشرين، لتشمل الكبريتيدات والسيلينايدات للعديد من المعادن، وبعض الأكاسيد، وكذلك العديد من المركبات الثلاثية [29].

يعتبر الترسيب الكيميائي ذو أهمية كبيرة، حيث تم ترسيب أغشية CdS كيميائياً على أغشية تيلوريد الكاديوم CdTe (وفي ما بعد على أغشية النحاس الإنديوم ثنائي سيلينيت CuInSe₂)، وذلك من أجل إنتاج خلايا شمسية ذات كفاءة أعلى من تلك التي تم استخدام فيها أغشية CdS مرسبة عن طريق التبخر [30]. هناك إهتمام آخر بهذه التقنية يرجع إلى حقيقة أن معظم الأغشية المرسبة كيميائياً لها بلورات صغيرة جداً. بالنظر إلى الإهتمام الحالي بالجسيمات النانوية، نتيجة لذلك فإن الترسيب الكيميائي تقنية ممتازة لترسيب البلورات النانوية. وبشكل أكثر تحديداً، إذا كانت البلورات النانوية صغيرة بما يكفي فإنها تسبب زيادة في الفجوة الطاقية (E_g) [31، 32].

في الواقع، يتم إستغلال التغيرات في الأطياف الضوئية التي تحدث في هذه الأغشية اعتماداً على حجم البلورات النانوية، لتوفير معلومات حول الآليات المختلفة لعملية الترسيب [23].

II.2.1.5.1. مبدأ الترسيب الكيميائي:

Chemical deposition principle

الترسيب الكيميائي لغشاء رقيق على ركيزة ينتج عن تفاعلات كيميائية تحدث في حمّام كيميائي. إذ أن الترسيب بالحمّام الكيميائي، هو التقنية التي ترسب فيها الأغشية الرقيقة على الركيزة المغمورة جزئياً في محلول مخفف يحتوي على شوارد معدنية، ومصدر شالكوجيني [33].

في هذه التقنية يُستخدم عامل تعقيد للحد من تمييه الشوارد المعدنية، مما يؤدي إلى التحرر البطيء لشوارد الشالكوجين في المحلول أين تتواجد الشوارد المعدنية الحرة والمعقدة بتركيز ضعيف، تتشكل الأغشية الرقيقة عندما يكون الجداء الأيوني للشوارد أكبر من ثابت الذوبان للمركب الناتج [23].

في حالة CdS كمثال، نستعمل كمصدر لشوارد الكاديوم Cd²⁺ (CdCO₃، CdSO₄ أو CdCl₂...) ومصدر شوارد الكبريت (S²⁻) (Na₂S، CS(NH₂)₂ أو H₂S)، يترسب CdS على الفور. هناك نوع آخر لتشكيل CdS بحيث ليس بالضرورة وجود شوارد حرة للكبريت وهو بالتفكك الثيومعقد لـ Cd (مركب الذي يربط Cd بذرة كبريت).

في حالة الترسيب الكيميائي يجب مراقبة معدل التفاعلات بحيث أنها تحدث ببطء لتسمح لـ CdS بالتشكل التدريجي على الركيزة سواء بالانتشار أو الإلتحام على الركيزة نفسها (المرحلة الأولى من الترسيب) أو بالنمو [34]، عوضاً عن تجمع جسيمات كبيرة "عناقيد" في المحلول. يمكن التحكم في معدل إنتاج الكبريت في محلول الترسيب أي التحكم في معدل التفاعل بعدد من العوامل منها: تركيز مصدر الكبريت (الثوريا)، درجة حرارة المحلول ودرجة حموضة المحلول (PH) ... [35].

على الرغم من أن الترسيب الكيميائي يمكن أن يحدث في المحاليل الحمضية والقاعدية، إلا أن أغلب الترسيبات الكيميائية تحدث في المحاليل القاعدية، لمنع ترسب الهيدروكسيدات المعدنية في المحلول، يجب أن تُعقد الشاردة المعدنية. تركيز المعقد لا يجب أن يكون ضعيفاً لمنع ترسب الهيدروكسيدات المعدنية في المحلول، وليس كبير جداً حتى لا يمنع تشكل الأغشية الرقيقة [23].

3.1.5.II. ما هي المواد التي يمكن أن ترسب بطريقة الحمام الكيميائي CBD؟

What substances can be deposited in the CBD chemical bath?

من حيث المبدأ، يمكن استخدام طرق الترسيب الكيميائية لتحضير أي مركب يجب أن يحقق الشروط الأربعة التالية [23، 36، 37]:

- يمكن تشكيل المركب عن طريق الترسيب البسيط. عموماً يرتبط هذا الترسيب بتكوين مركب متكافئ يتكوّن من تفاعل أيوني.
- يجب أن يكون المركب نسبياً (ويفضل بقوة) غير قابل للذوبان في المحلول المستخدم.
- يجب أن يكون المركب مستقراً كيميائياً في المحلول.
- إذا كان التفاعل يتم بواسطة الأيون الحر (أيون S^{2-} في ترسيب CdS) يجب أن يكون تحرير هذا الأيون بطئ نسبياً (لمنع الترسيب المفاجئ).

4.1.5.II. العوامل المؤثرة على عملية الترسيب:

Factors affecting sedimentation process

العوامل المختلفة التي تؤثر على عملية الترسيب بطريقة الحمام الكيميائي هي [35]:

1.4.1.5.II. طبيعة وتركيز المواد المتفاعلة وعوامل التعقيد:

Nature and concentration of reactants and complexing agent

أ- طبيعة المواد المتفاعلة:

طبيعة المواد المتفاعلة تؤثر على تكوين النواتج، ففي تحضير سيلينيد النحاس (CuSe) مثلاً، لوحظ أنه عند استخدام سيلونوسولفات الصوديوم كمصدر للسيلينيوم، فإن المرحلة النهائية تكون عادة Cu_2Se ، في حين أن استخدام dimethyl selenourea ينتج CuSe [38، 39].

كما تعتمد حركية النمو أيضاً على طبيعة المواد المتفاعلة، على سبيل المثال عندما يتم استخدام كبريتات معدنية لترسيب أغشية سيلينيوم معدنية باستخدام سيلونوسولفات الصوديوم، ينخفض معدل الترسيب ويزداد السُمك وهنا تخفض تركيز أيونات SO_4^{2-} التي تم الحصول عليها من الكبريتات المعدنية.

ب- تركيز المواد المتفاعلة:

يزداد معدل الترسيب وسُمك الأغشية مع زيادة في التركيز الأيوني للمواد المتفاعلة لكن عند التراكيز المرتفعة يصبح الترسيب في المحلول سريعاً جداً، مما يؤدي إلى انخفاض سُمك الغشاء على الركيزة.

ج- طبيعة عامل التعقيد:

تؤثر طبيعة العوامل المعقدة على النواتج النهائية ومثال عن ذلك: عندما يتم استخدام الأمونياك كعامل معقد لإعداد الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم، فقد وجد أنه يؤدي إلى ترسب هيدروكسيد الكاديوم $Cd(OH)_2$ بدلاً من CdS. لكن عند استخدام معقدين الأمونياك والهيدرازين يمنع ترسيب $Cd(OH)_2$ في المحلول [40].

د- تركيز عامل التعقيد:

ينخفض تركيز أيون المعدن مع زيادة تركيز أيونات المعقد. ونتيجة لذلك يتم تقليل معدل التفاعل ومن ثم الترسيب مما يؤدي إلى زيادة سُمك الغشاء الناتج. وقد لوحظ مثل هذا السلوك في أغشية CdSe الرقيقة، CdS، PbSe و ZnS [35].

II.2.4.1.5. درجة الحرارة، ودرجة الحموضة ومدة التفاعل:

Temperature, pH and duration of the reaction

أ- درجة حرارة التفاعل:

درجة حرارة الترسيب هو عامل آخر يؤثر على معدل التفاعل. مع زيادة درجة الحرارة يزيد تفكك المعقد. كما تزداد الطاقة الحركية لجزيئاته مما يؤدي إلى تفاعل أكبر بين الأيونات، سيؤدي ذلك إلى زيادة أو نقصان سُمك الأغشية، اعتماداً على مدى التشبع الفائق للمحلول [35].

ب- درجة الحموضة التفاعل:

عندما تزداد قيمة PH لحَمَام التفاعل، يصبح المركب المعدني عادة أكثر إستقراراً، مما يقلل من توفر أيونات معدنية حرة. وبالتالي معدل التفاعل يقل مما يؤدي إلى زيادة سمك الغشاء.

ج- مدة التفاعل:

يزداد سُمك الأغشية الرقيقة المحضرة بتقنية الترسيب بالحَمَام الكيميائي بزيادة مدة الترسيب، وبشكل عام فإن نمو الأغشية الرقيقة لأنصاف النواقل ذات نوعية جيدة تتم بمعدل بطيء (تفاعل معقد).

II.3.4.1.5. طبيعة الركائز والبعد بينها:

Nature and spacing of the substrates

أ- طبيعة الركائز:

هذا العامل يلعب دوراً رئيسياً في حركية التفاعل وفي إلتصاق الغشاء المراد تحضيره، وبالتالي فإن تنظيف سطح الركيزة يشكل أول خطوة مهمة في عملية ترسيب الأغشية الرقيقة لأن وجود الشوائب على سطح الركيزة يؤثر سلباً على جودة الغشاء الذي يتم ترسيبه.

ب- التباعد بين الركائز:

لوحظ أن البعد بين الركائز له تأثير على سُمك الغشاء، وأن الحالة المثالية هو إستعمال ركيزة واحدة في الحَمَام [41].

يجدر الإشارة أن العوامل المؤثرة المذكورة أعلاه لا تؤثر في الواقع على التفاعل الكيميائي بشكل فردي، ولكن النتيجة النهائية ترجع إلى الأثر التراكمي للترابط بين جميع هذه العوامل.

II.5.1.5. آليات الترسيب الكيميائي:

Mechanisms of chemical deposition

يمكن تقسيم آليات عمليات الترسيب الكيميائي إلى عمليتين [23]:

أولاً: آلية بسيطة:

Simple mechanism

أ- آلية بسيطة أيون بأيون:

Simple ion-by-ion mechanism

الآلية الأكثر سهولة بصفة عامة هي أيون بأيون التي تحدث عن طريق تفاعلات أيونية متسلسلة، أساس هذه الآلية بالنسبة لأغشية CdS تعطى كالتالي [42]:



يمكن أن نحصل على CdS بشكل صلب عندما يكون الجداء الأيوني لتراكيز $[\text{Cd}^{2+}]$ و $[\text{S}^{2-}]$ أكبر من ثابت الذوبان $K_{sp}(\text{CdS}) = 10^{-28}$. المعادلة (3-I) تعطي التفاعل الكلي لتشكيل CdS. ومع ذلك فإن العملية أكثر تعقيداً و تشمل عدد من التفاعلات الكيميائية والتوازنات. وتشمل الآلية تشكل أيونات S^{2-} والتحكم في

تركيز أيونات Cd^{+2} . أيونات S^{-2} يمكن أن تتشكل بعدة طرق بما في ذلك تحلل الثوريا بواسطة محلول مائي قاعدي [34]:



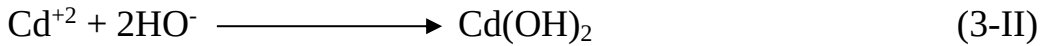
التحكم في معدل التفاعل يسمح لنا بالحصول على تركيز أيونات S^{-2} عند أدنى مستوى ممكن (بإستخدام درجات حرارة منخفضة و/أو درجة الحموضة منخفضة نسبياً) من حيث المبدأ، حتى عند تراكيز عالية نسبياً لأيون Cd^{+2} الحرة، يجب أن يتم التحكم في معدل ترسيب CdS بسهولة [34]. إذا تم إجراء التفاعل في محلول قاعدي لتحليل الثوريا إلى كبريت، فإن عامل معقد مثل (NH_4OH) ضروري للحفاظ على أيون Cd^{+2} في المحلول. وفي نفس الوقت لمنع ترسيب هيدروكسيد $Cd(OH)_2$ في المحلول [14].

يمكن التحكم في تحلل مصدر الشالكوجين ومعدل تشكيل CdS في وقت واحد من خلال عدة معايير مثل درجة الحرارة، درجة الحموضة والتركيز. وبطبيعة الحال يجب أن يشكل CdS غشاء رقيق على الركيزة (على الأقل بشكل مثالي) ولا يترسب في المحلول [23].

ب- آلية بسيطة مجموعة هيدروكسيد:

Simple cluster (hydroxide) mechanism

هيدروكسيدات المعادن ($CdCO_3$ و CdO) بصفة عامة مثل $Cd(OH)_2$ هي وسائط مهمة في تفاعلات عملية الترسيب الكيميائي. تعقيد Cd ضروري لمنع ترسب $Cd(OH)_2$ [14]. إذا لم يكن تركيز المعقد عاليًا بما فيه الكفاية لمنع تكوين $Cd(OH)_2$ تمامًا، عندئذ يمكن تكوين كمية صغيرة نسبياً من $Cd(OH)_2$ كمادة غروانية وليس كراسب مرئي عديم اللون وبما أن $Cd(OH)_2$ عديم اللون، وعادة لا تبعثر الغرويات الضوء، إلا إذا كانت مجمعة "Cluster"، فهذا يعني أن $Cd(OH)_2$ قد لا يكون مرئيًا للعين المجردة [23]. يتم تشكيل CdS عن طريق تفاعل أيونات S^{-2} المتحررة ببطء مع $Cd(OH)_2$ [34]:



تليها:



التفاعل (4-II) محقق لأن $K_{SP}(CdS) = 10^{-28}$ أصغر بكثير من $K_{SP}(Cd(OH)_2) = 2.10^{-14}$ ، بعبارة أخرى نقول أن الطاقة الحرة لتشكل CdS أكبر بكثير من تلك لـ $Cd(OH)_2$ ، أي أن الكبريت سيحل محل الهيدروكسيد بسهولة في حالة الكادميوم (Cd). يمكن حساب مقدار الكبريت المطلوب لتحويل $Cd(OH)_2$ إلى CdS من نسبة جدائي الذوبان [23]:

$$\frac{K_{SP}(CdS)}{K_{SP}(Cd(OH)_2)} = \frac{[Cd^{+2}][S^{2-}]}{[Cd^{+2}][OH^-]^2} = \frac{[S^{2-}]}{[OH^-]^2} = \frac{10^{-28}}{2.10^{-14}} = 5.10^{-15}$$

لكن تحويل $Cd(OH)_2$ إلى CdS ممكن فقط إذا كان تركيز أيونات S^{-2} منخفض، هذا التركيز $[S^{2-}]$ هو أكثر أهمية في درجات حرارة عالية مما كانت عليه في درجة حرارة الغرفة بسبب تحلل الثوريا في درجات حرارة مرتفعة. وقد دُرِس دور $Cd(OH)_2$ في ترسيب CdS (وشالكوجينات معدنية أخرى) على نطاق واسع. قدم الباحث (Kitaev) وآخرون علاجًا ديناميكيًا حراريًا لنظام $Cd^{+2} / NH_4 OH$ لظهور $CS(NH_2)_2$ كمرحلة صلبة في محلول الترسيب [23، 43].

Complex-decomposition mechanism

أ- آلية التحليل المعقدة أيون بأيون:

$$(\text{NH}_2)_2\text{CS} + \text{Cd}^{+2} \xrightleftharpoons[\text{K}_2]{\text{K}_1} [(\text{NH}_2)_2\text{CS}-\text{Cd}]^{+2} \quad (6\text{-II})$$
$$[(\text{NH}_2)_2\text{CS}-\text{Cd}]^{+2} + 2\text{HO}^- \longrightarrow \text{CdS} + \text{CN}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (7\text{-II})$$
$$-\text{Cd}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_2)_2\text{CS} \xrightleftharpoons{\quad\quad\quad} \text{Cd}(\text{OH})_2.\text{SC}(\text{NH}_2)_2 \quad (8\text{-II})$$
$$-\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot \text{SC}(\text{NH}_2)_2 \longrightarrow -\text{CdS} + \text{CN}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (9\text{-II})$$
$$[\text{Cd}(\text{OH})_2]_n + \text{SC}(\text{NH}_2)_2 \xrightleftharpoons[\leftarrow]{\rightarrow} [\text{Cd}(\text{OH})_2]_{n-1} (\text{OH})_2\text{Cd} - \text{S} - \text{C}(\text{NH}_2)_2 \quad (10\text{-II})$$
$$[\text{Cd}(\text{OH})_2]_{n-1} (\text{OH})_2 \text{Cd S-C}(\text{NH}_2)_2 \longrightarrow [\text{Cd}(\text{OH})_2]_{n-1} \text{CdS} + \text{CN}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (11\text{-II})$$

مع إستبدال في نهاية المطاف لجميع هيدروكسيد $\text{Cd}(\text{OH})_2$ إلى CdS .

6.1.5.II. آليات نمو الأغشية الرقيقة:

مختلف طرق الترسيب المستخدمة تتضمن عمومًا ثلاث مراحل أساسية [47]:

- 35

- يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكل أغشية صلبة على هذه الركيزة وهذه المرحلة بدورها تنقسم إلى ثلاث مراحل: التئوي، الالتحام والنمو.

أ. التئوي:

Nucleation

في هذه المرحلة يظهر على الواجهة العلوية للزجاج تجمعات عناصر صغيرة من المادة المترسبة، ترافق هذه الظاهرة أو هذه المرحلة تغيرات تطرأ على حالة المادة، وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية كيميائية أوفيزيائية. في هذه النقاط الأنواع (الأيونات، الذرات ...) القادمة إلى الركيزة بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة وتشكل على سطح الركيزة تجمعات "Clusters"، هذه التجمعات غير مستقرة وتكون نقاط لتجمع الذرات الأخرى لبداية نمو الأغشية [15، 16].

ب. الالتحام:

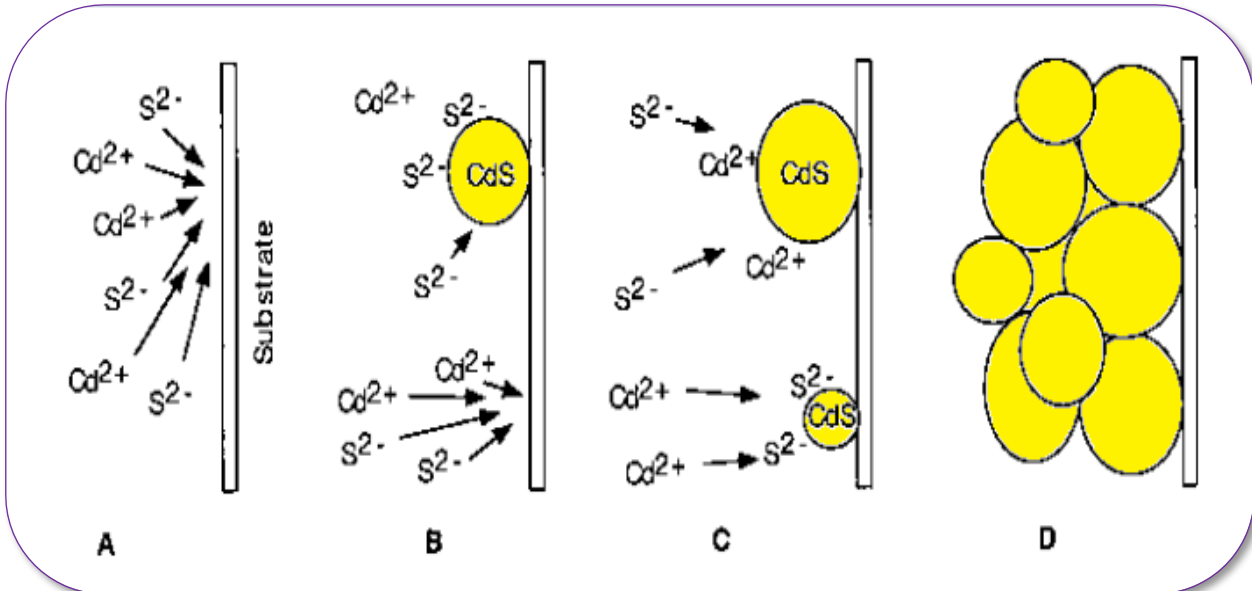
Adhesion

عند زيادة حجم التجمعات المشكلة في المرحلة السابقة تلتحم فيما بينها وتقرب من بعضها تدريجيًا مشكلة جزر على سطح الركيزة [15].

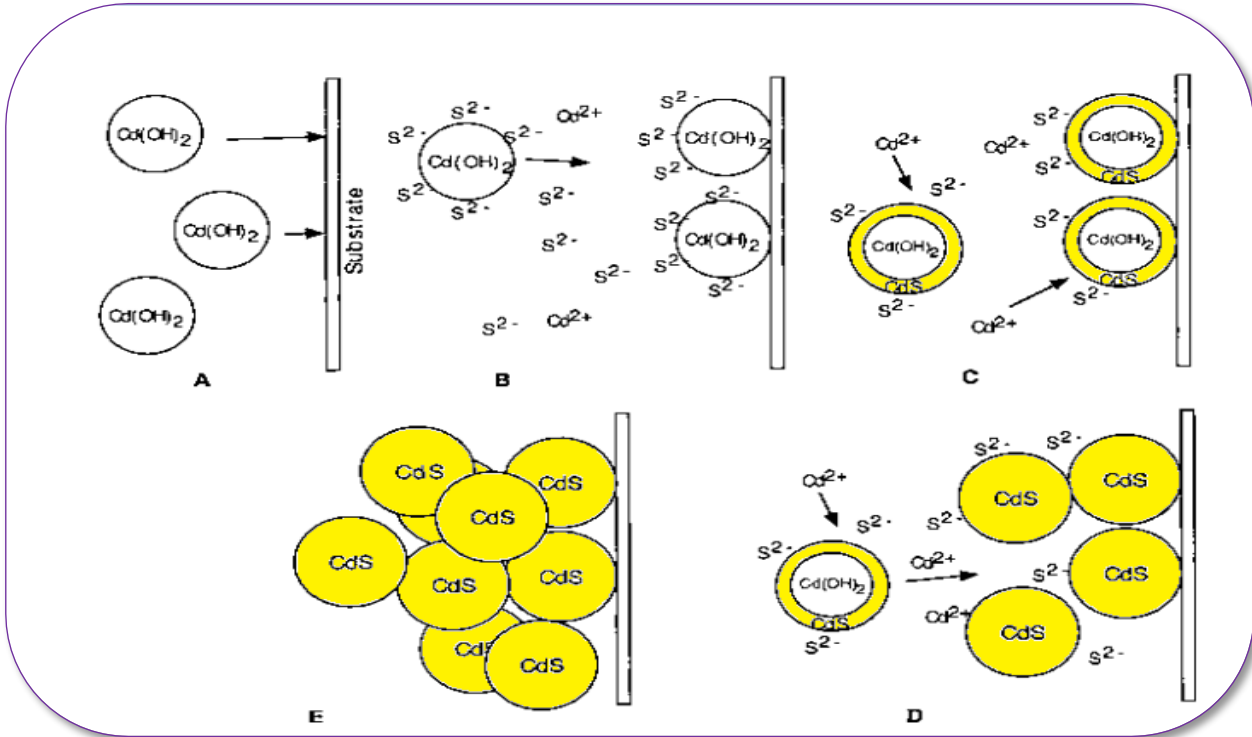
ج. النمو:

Growth

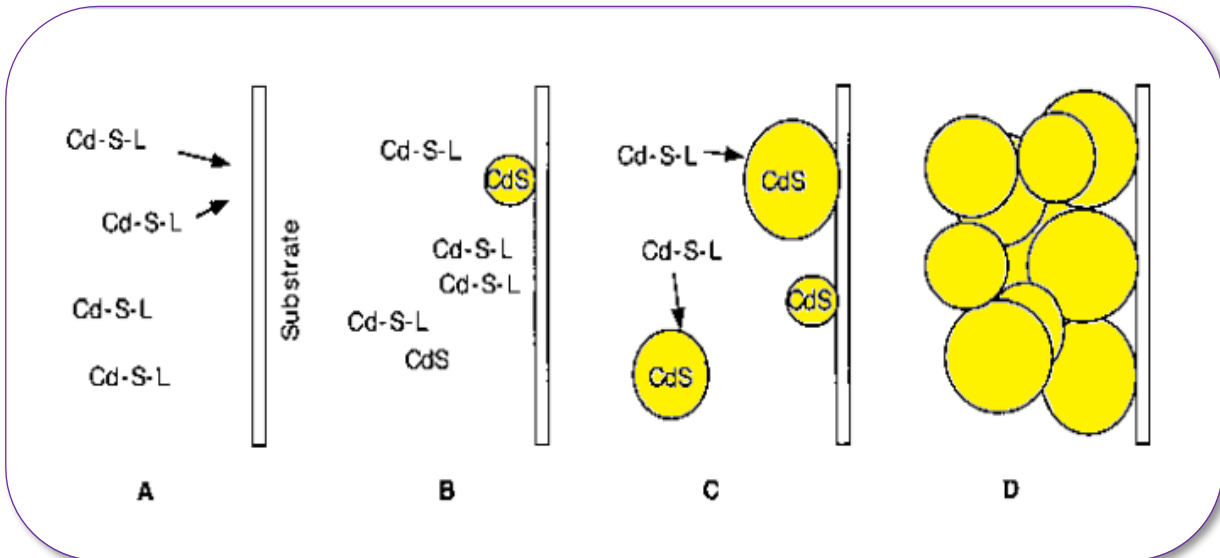
تُعد هذه المرحلة هي الخطوة الأخيرة في عملية تشكيل الأغشية الرقيقة، كما تعتبر هذه الظاهرة بمثابة تكملة لعملية الالتحام، بحيث يزداد حجم الجزر ويزداد إقترابها من بعضها لتلتحم الجزر، مُشكلة غشاء رقيق على سطح الركيزة ويفصل بين هذه الجزر ما يسمى حدود الحبيبات [16].



الشكل (II-3): رسم تخطيطي يمثل المراحل المحتملة لآلية أيون بأيون [23]. (A): إنتشار أيونات Cd و S إلى الركيزة. (B): توضع (تئوي) أيونات Cd و S مما يسهل تشكيل CdS على الركيزة. (C): نمو أنوية CdS عن طريق إرتباط أيونات Cd و S الآتية من المحلول وتتوي بلورات جديدة من CdS. (D): إستمرار نمو بلورات CdS، التي تتمسك ببعضها البعض من خلال قوى Van der Waals (أو تتفاعل كيميائيًا).



الشكل (4-II): رسم تخطيطي يمثل المراحل المحتملة لآلية هيدروكسيد [23]. (A): إنتشار جزيئات الهيدروكسيد الغروانية إلى الركيزة، حيث تلتحم. (B): وتتفاعل مع أيونات الكبريت S^{2-} (إما أن تتولد متجانسة في محلول أو تحفز بواسطة سطح الهيدروكسيد). ينتج عن هذا التفاعل تبادل هيدروكسيد بالكبريت، ربما يبدأ على السطح الغرواني ويتابع إلى الداخل. (C): يحدث هذا التفاعل مع كل من الغروانيات المرتبطة بالسطح ومع المنتشرة في المحلول، تستمر التفاعلات (طالما أن توفير الكبريت مستمر) حتى يتم تحويل معظم الهيدروكسيد إلى كبريتيد. (D): في نهاية المطاف سوف تلتحم الجسيمات الأولية لـ CdS ببعضها لتشكيل غشاء رقيق. (E): عادةً فإن الجسيمات غير الملتحمة سوف تتجمع ثم تترسب في المحلول.



الشكل (5-II): رسم تخطيطي يوضح الخطوات المحتملة في آلية التحليل المعقدة [23]. المعقد Cd-S-L حيث L هي عبارة عن رابطة أو جزء من الأنواع التي تشكل S^{2-} يتحلل إلى CdS على الركيزة (ربما تحفز الركيزة)، وإلى حد أكبر أو أقل يمتد أيضًا بشكل متجانس في المحلول. (A, B): نواة CdS المتشكلة تنمو عن طريق الإلتحام وتحلل أنواع أكثر تعقيدًا. (C): حتى يتم تشكيل أغشية من البلورات المجمعة. (D): بنفس الطريقة كما في الآليتين السابقتين.

7.1.5.II. مزايا طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي :

- تم استخدام طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي بفعالية لتحضير أغشية رقيقة من مختلف الشالكوجينات مثل: CdS ، PbS ، ZnS ، Bi_2S_3 ، ... [48]. حيث تعتبر هذه الطريقة:
- تقنية ممتازة لتحضير البلورات النانوية.
- تمتاز هذه الطريقة بعدم احتياجها لتقنيات متقدمة وأجهزة معقدة وذلك لبساطة الأجهزة المستخدمة وتوفرها محلياً.
- تعد طريقة اقتصادية لقلّة تكلفة الأجهزة المستعملة في تحضير الأغشية، وسهولة الحصول على أغشية رقيقة بالموصفات المطلوبة وذلك عن طريق مزج محلول مادتين أو أكثر وتغيير النسب الداخلة في تركيب الغشاء.
- تمتاز الأغشية المرسية بهذه الطريقة بالتجانس وبإلتصاقها القوي بالقاعدة عند توفر الظروف الملائمة، كما تستعمل هذه الطريقة في تحضير أغشية بمساحات كبيرة أكثر مما توفره الطرق الأخرى [49].
- تتطلب درجة حرارة ترسيب منخفضة نسبياً [50].
- تعد طريقة ملائمة لتحضير أكاسيد وكبريتات المواد.
- آمنة بسبب بساطة الإجراء الذي يتجنب الإعداد المتطور أو ارتفاع درجة الحرارة والضغط إضافة إلى أنها لا تتضمن المواد المتفاعلة في طور البخار.
- يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر لها درجات إنصهار مختلفة مثل (PbS ، ZnS). أثبتت تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي بأنها الطريقة الأكثر فائدة في تحضير أغشية رقيقة لكبريتيد الكاديوم، والمستعملة بشكل كبير كطبقة رقيقة علوية تسمح بنفوذ الضوء في الخلايا الشمسية. كما أظهرت الدراسات أن طريقة CBD بطيئة، ويكون فيها زمن التفاعل المطلوب أحياناً عدة ساعات أو حتى عشرات الساعات وذلك حسب الشروط التجريبية الموافقة لعملية الترسيب [51].

8.1.5.II. عيوبها:

- ليس من السهل تطعيم أغشية النصف ناقل النقي أثناء تشكل الغشاء الرقيق.
- عند استخدام طريقة CBD لترسيب المركبات الثلاثية أو متعددة المكونات، سيكون من الصعب التحكم في العناصر المتفاعلة.
- يتم تقييد اختيار الركيزة في CBD حيث أن هناك إمكانية تفاعل الركيزة مع خليط التفاعل، لذلك يجب اختيار ركائز من مواد لا تتفاعل مع المحلول [35].
- في حالة الغشاء متعدد الطبقات فيجب التأكد من عدم ذوبان أو تفاعل الطبقة الأولى في المحلول الثاني.
- لا يمكن استخدام هذه الطريقة لترسيب المواد السميكة جداً. ومن ثم فإن الغمس المتكرر لا يؤدي إلى سُمك أكبر من بضعة ميكرونات، وعلاوة على ذلك في الغمس المتكرر فإن فرص انفصال الأغشية عالية [35].

خلاصة الفصل:

لقد اشتمل هذا الفصل على دراسة الأغشية الرقيقة من حيث مفهومها، آليات نموها وتقنيات ترسيبها. حيث توجد عدة طرق للترسيب تنقسم إلى طرق فيزيائية وطرق كيميائية، وتشمل هذه الأخيرة عدة طرق من بينها طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي موضوع هذه الدراسة، وفي الفصل الموالي سيتم التطرق إلى العمل التجريبي والتعرف على مختلف طرق المعاينة المتبعة في معالجة الأغشية المرسية.

مراجع الفصل الثاني:

- [1] R. A. SMITH, "Semiconductors", Cambridge University, Press 2nd ed, England, (1987).
- [2] A. F. AL-Ameen, "Optical prosperities of (CdS) and (PbS) Thin Films and their mixtures", M. Sc. Thesis, University of Baghdad, Iraq, (1996).
- [3] K. SEGGER, "Semiconductors Physics", 2nd ed, New York, USA, (1980).
- [4] O. S. HEAVENS, "The Film physics", Methuen Publishing Ltd, England, (1970).
- [5] L. ECKERTOVA, "Physics of Thin Films", Plenum presses, New York and London, (1977).
- [6] K. D. LEAVER, "Thin Films", Wykeham Publications London (L.T.D) London, (1971).
- [7] G. HASS and R. E. THUN, "Physics of thin Films", Academic Press, New York, (1966).
- [8] K. L. CHOPRA, "Thin film phenomena", Mc Graw-Hill Book Co, New York , (1969).
- [9] F. J. Yusta, M. L. Hitchman and S. H. Shamlan, CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications, Journal of Materials Chemistry, vol7, P1421, (1997).
- [10] J. R. SON, "Thin film Technologies", 2nd ed, (1986).
- [11] A. S. Jabbar , " A study of some physical properties of (CdS) films deposited by locally fabricated D.C. Sputtering", university of technology Iraq, thesis M.Sc, (2006).
- [12] ع. ح. حسين، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية CdSe:Al الرقيقة كدالة لنسب التشويب ودرجة حرارة التلدين"، رسالة ماجستير، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة بغداد، (2015).
- [13] H. G. Rashid, "Design and optimization of thin films optical filters with applications in the visible and infrared regions", Ph.D.thesis, Al-Mustansiriya University, Iraq, (1996).
- [14] S. Hariech, " Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", thèse de magister, Universite Mentouri Constantine, Algeria, (2009).
- [15] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par dépôt de ZnO sur des verres ordinaires", thèse de magister, Université d'El oued, Algeria, (2013).

- [16] O. Daranfad, "Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique", thèse de magister, université de Constantine, (2010).
- [17] S. SAKKA, "Handbook of sol-gel science and technology", kluwer academic publishers, New York, USA, (1995).
- [18] A. Beggas, B. Benhaoua, A. Attaf and M. S. Aida, Growth study of CdS thin films deposited by chemical bath, Elsevier Optik, 127, P. 8423-8430 (2016).
- [19] H. FREY and H. R. KHAN, "Handbook of thin-film technology", Springer, Germany, P. 225-251, (2015).
- [20] N. Attaf, "Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si :H", Thèse de Doctorat, Université de Constantine1, Algeria, (2003) .
- [21] ر. س. صبري وس. ن. تركي، تحضير ودراسة بعض الخواص الكهربائية لأغشية SnO_2 عند درجات حرارة ترسيب وتلدين مختلفة، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرفة، العدد الأول، المجلد الثالث، (2009).
- [22] خ. قنجاوي، تحضير أفلام رقيقة نقية من بولي فينيل كلورايد PVC ودراسة تأثير سرعة الدوران على الثوابت الضوئية، مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية ، المجلد 37، العدد 4، (2015).
- [23] G. Hodes," Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films", Marcel Dekker, New York, P. 49-146 (2002).
- [24] J. Liebig. Ann. Pharmaz,14, P. 134 (1835).
- [25] C. Puscher. Dingl. J. 190, P. 421 (1869).
- [26] E. Beutel, A Kutzelnigg. Monats. 58 (1931) .
- [27] J. Emerson-Reynoldsjournal of The Electrochemical Society, 45, P. 162 (1884).
- [28] S. G. Mokrushin, Y. V. Tkachev, Kolloidn Zh. 23, P.438 (1961) .
- [29] K.L. CHOPRA and S.R. DAS, "Thin Films Solar Cells", Plenum press, New York, USA, (1979).
- [30] H. Uda, H. Taniguchi, M. Yoshida, T. Yamashita, the japanese journal of applied physics, 17, P. 585 (1978).
- [31] G. Hodes, A. Albu-Yaron, F. Decker, P. Motisuke, Physical Review journals, B36, P. 4215 (1987).
- [32] S. Gorer, A. Albu-Yaron, G. Hodes, the Journal of Physical Chemistry, 99, P. 16442 (1995).
- [33] Ran Zhai, Shubo Wang, HaiYan Xu, Hao Wang, Hui Yan, Materials Letters, 59, P. 1497-1501(2005).

- [34] H. Moualkia , " Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS)", Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [35] M. Lakshmi, " studies on chemical bath deposited semiconducting copper selenide and iron sulfide thin films useful for photovoltaic applications", thèse de doctorat, Cochin University of Science and Technology, Cochin - 682 022, India, P. 18-31 (2001) .
- [36] P. K. Nair, M. T. S Nair, the journal of physics *d: applied physics*, 23, P. 150 (1990).
- [37] F. C. Meldrum, J. Flath, W. Knoll, the journal of materials chemistry, 9, P.711 (1999).
- [38] C. A. Estrada, P. K. Nair, M. T. S. Nair, Ralph A. Zingaro and E. A. Meyers, journal of the electrochemical society, 141, P.802 (1994).
- [39] V. M. Garcia, P. K. Nair and M. T. S. Nair, the journal of crystal growth, 203, P.113 (1999).
- [40] P. O'Brien and J. McAleese, the journal of materials chemistry, 8, P.2309 (1998).
- [41] A. A. C. Readigos, V. M. Garcia, O. Gomezdaza, J. Campos, M. T. S. Nair and P. K. Nair, *Semiconductor Science and Technology*, 15, P.1022 (2000).
- [42] F. ouachtari, A rmili, S. E. B elidrissi, A . bouaoud, H erguig, Ph. elies, influence of bath temperature, deposition time and [s]/[cd] ratio on the structure, surface morphology, chemical composition and optical properties of cds thin films elaborated by chemical bath deposition ,journal of modern physics, 2, P. 1073-1082 (2011).
- [43] I. Kaur, D. K. Pandya, K. L. Chopra, journal of the electrochemical society, 127, P. 943 (1980) .
- [44] R. Williams, P. N. Yocom, F. S. Stofko, the journal of colloid and interface science, 106 , P. 388 (1985).
- [45] R. Ortega-Borges, D. Lincot, journal of the electrochemical society, 140, P.3464 (1993).
- [46] J. M. Doña, J. Herrero, journal of the electrochemical society, 144, P. 4081 (1997).
- [47] k. L. Eckortova, "Physics of Thin Films", Plenum press, New York, (1977).
- [48] A. Antony, K. V. Murali, R. Manoj, M. K. Jayaraj, materials chemistry and physics, 90, P. 106-110 (2005).

- [49] J. Hiie, T. Dedova, V. Valdna, K. Muska, Thin Solid Films, 511-512, P. 443-447 (2006).
- [50] E. Çetinörgü, C. Gümüş, R. Esen, Thin Solid Films, 515, P. 1688-1693 (2006).
- [51] Ran Zhai, Shubo Wang, HaiYan Xu, Hao Wang, Hui Yan, Materials Letters. 59 , P.1497-1501(2005).

الفصل الثالث

العمل التجريبي وطرق المعاينة

تمهيد:

سيُعرض في هذا الفصل العمل التجريبي الخاص بموضوع الدراسة، والمتضمن لطريقة الترسيب المتبعة في إنتاج الأغشية الرقيقة، وكذا الأجهزة، الأدوات والمواد المستخدمة. إضافة إلى تسليط الضوء على طرق المعاينة المستخدمة والمتمثلة في الأجهزة التالية:

- جهاز إنعراج الأشعة السينية (XRD).
 - جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR).
 - جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS S).
- والتي من خلالها يتم التوصل لنتائج حول الخواص البنيوية للأغشية المدروسة إضافة إلى الخواص الضوئية، والتي هي الهدف من هذه الدراسة.

1.III. العمل التجريبي:

1.1.III. منظومة الترسيب بالحمام الكيميائي:

Chemical bath deposition system

الترسيب الكيميائي في محلول أو الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) هو عبارة عن تقنية يتم فيها ترسيب الأغشية الرقيقة على ركائز مغمورة في المحاليل المخففة المحتوية على أيونات معدنية ومصدر من الشالكوجين [1]، حيث يحدث التفاعل بين المصادر المنحلة عند درجة حرارة منخفضة (>100 درجة مئوية). حيث يُستخدم عامل معقد للحد من التحلل السريع للأيونات السالبة "الكبريت مثلاً" وإعطاء بعض الإستقرار في الحمام. ويتم تعقيد أيون المعدن الحر بتركيز منخفض. يحدث تشكيل الغشاء على الركيزة عندما يتجاوز جداء المنتج الأيوني جداء منتج الذوبان [2].

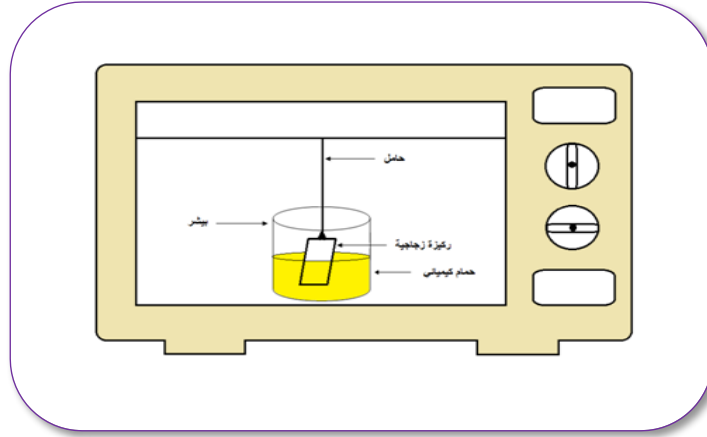
غالبًا ما تُستخدم في ترسيب أغشية أنصاف النواقل الشالكوجين، خاصة الكبريتيدات والسيلينيدات، ولكن منذ منتصف السبعينيات (1970) وخاصةً في التسعينيات (1990) تم نشر أعمال تهدف إلى توسعة هذه التقنية لتشمل دراسة نمو الأكاسيد [2، 3].

تم إنجاز هذا العمل بواسطة تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي وهي عبارة عن تركيب مكون من عدة أجهزة بسيطة كما موضح في الشكل (1-III) التالي:



الشكل (1-III): يمثل منظومة عملية الترسيب بتقنية CBD.

حيث يمثل الشكل (III-2) رسم تخطيطي للمنظومة السابقة الذكر:



الشكل (III-2): رسم تخطيطي لمنظومة عملية الترسيب بتقنية CBD.

III.2.1. الأجهزة وطريقة العمل:

III.2.1.1. لوازم التجارب:

أ- المواد:

- كبريتات الكاديوم المائية ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).
- كربونات الكاديوم (CdCO_3).
- الثوريا ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$).
- الأمونياك (NH_3).
- الماء المقطر.
- أسيتون (CH_3COCH_3).
- حمض الكبريت (H_2SO_4).

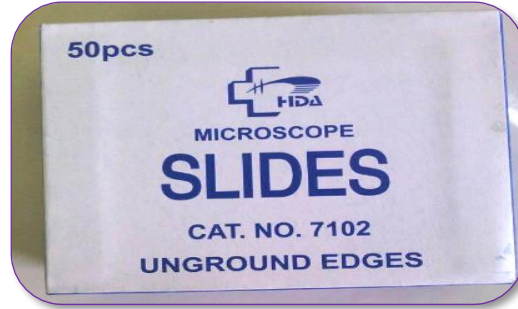
ب- الأجهزة والأدوات:

- قواعد زجاجية.
- فرن كهربائي.
- مخلاط مغناطيسي.
- بياشر ذات ساعات مختلفة.
- مخبار مدرج سعته 50ml .
- حقنة.
- مجفف الشعر.
- ميزان حساس.
- جهاز إنعراج الأشعة السينية (XRD).
- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR).
- جهاز مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS).

2.2.1.III. خطوات التجربة:

1.2.2.1.III. تهيئة ركائز الترسيب:

لقد أستخدمت ركائز زجاجية من نوع (MICROSCOPE SLIDES) وأبعادها $25.4 \times 76.2 \times 1.2$ mm³، يتم تنظيف الركائز الزجاجية للتخلص من الشوائب والمواد العالقة لأن وجود هذه الشوائب يؤثر في خواص الأغشية المحضرة لتكون جاهزة للإستعمال قبل البدء بعملية الترسيب. تُغسل الركائز جيدا بالماء المقطر للتخلص من العوالق الناتجة عن العوامل الجوية، ثم يتم غسلها بالأسستون (CH_3COCH_3) للتخلص من الدهون، ثم بالماء المقطر مرة أخرى وبعدها تُجفف بالهواء البارد.



الشكل (3-III): الركائز الزجاجية المستخدمة.

2.2.2.1.III. الشروط التجريبية:

- المركبات المستخدمة هي:

أ- التجربة الأولى:

- كبريتات الكاديوم (CdSO_4) ذات الكمية ($m=0.275\text{g}$) كمصدر للكاديوم (Cd).
- الثوريا ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) ذات الكمية ($m=0.19\text{g}$) كمصدر للكبريت (S).
- ماء مقطر بالإضافة إلى الأمونياك.

ب- التجربة الثانية:

- كربونات الكاديوم (CdCO_3) ذات الكمية ($m=0.2586\text{g}$) كمصدر ثاني لـ Cd .
- الثوريا ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) ذات الكمية ($m=0.38\text{g}$) كمصدر لـ S .
- ماء مقطر، حمض الكبريت والأمونياك.
- درجة حرارة الترسيب 55°C .
- مدة الترسيب تكون محددة وفق الأزمنة التالية: (45، 60، 75، 90) min.



الشكل (4-III): المركبات المستخدمة.

III.3.2.2.1. تحضير المحاليل ومراحل التجربة:

Preparation of solutions and experimental stages

تم حساب الكتل المراد إذابتها باستخدام العلاقة التالية :

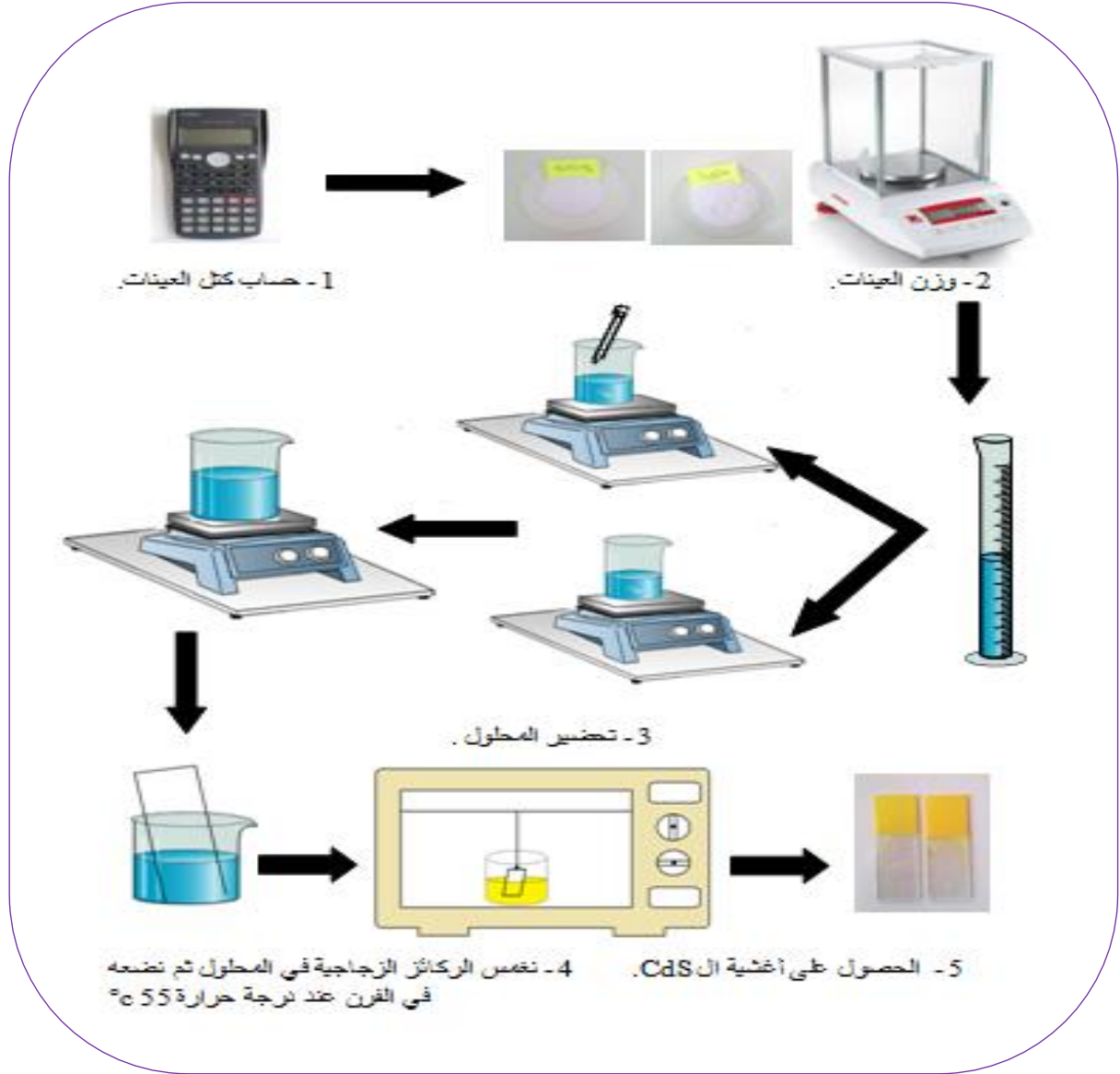
$$m = n.M \quad (1-III)$$

أ- التجربة الأولى:

يتم الحصول على محلول الكبريت وذلك بإذابة $m_1 = 0.19g$ من الثوريا ($CS(NH_2)_2$) وزنها الجزيئي (76.12 g/mol) كمصدر لأيونات الكبريتيد (S^{2-}) في $v_1 = 28.8$ ml من الماء المقطر .
أما بالنسبة لمحلول الكادميوم فتذاب $m_2 = 0.275g$ من كبريتات الكادميوم المائية ($3CdSO_4 \cdot 8H_2O$) في $v_2 = 20ml$ من الماء المقطر ووزنها الجزيئي (769.5 g/mol) للحصول على شوارد الكادميوم (Cd^{+2}).
يُمزج المحلول جيداً بواسطة مخلوط مغناطيسي، وأثناء الخلط يتم إضافة قطرات من محلول الأمونياك (NH_3) تدريجياً بإستعمال حقنة، فينتج عنه تغير لون المحلول إلى اللون الأبيض دليل على تشكل هيدروكسيد الكادميوم ($Cd(OH)_2$)، وبإستمرار التقطير يأخذ المحلول اللون الشفاف مرة أخرى عندما يصبح قاعدي "حوالي 1.2 ml". يُضاف إليه محلول الكبريت مع إستمرار الخلط "حوالي 3 دقائق". ليُبعد بعد ذلك المحلول الناتج عن المخلاط المغناطيسي، وتُوضع بداخله الركائز الزجاجية، لتُوضع بعدها في الفرن المعد مسبقاً عند الدرجة $55C^\circ$. مراحل التجربة موضحة في الشكل (5-III).

ب- التجربة الثانية:

يتم إذابة $m_1 = 0.38g$ من الثوريا ($CS(NH_2)_2$) وزنها الجزيئي (76.12 g/mol) كمصدر لأيونات S^{2-} في $v_1 = 29$ ml من الماء المقطر. وذلك بغية الحصول على محلول الكبريت.
أما بالنسبة لمحلول الكادميوم فتذاب $m_2 = 0.2586g$ من كربونات الكادميوم ($CdCO_3$) في $v_2 = 20ml$ من الماء المقطر ووزنها الجزيئي (172.41 g/mol) للحصول على شوارد الكادميوم (Cd^{+2}).
يُمزج المحلول جيداً بواسطة مخلوط مغناطيسي، وأثناء الخلط يتم إضافة 0.5 ml من حمض الكبريت، وبعد بضعة دقائق يتم إضافة 0.5 ml محلول الأمونياك (NH_3) تدريجياً بإستعمال حقنة، ليُضاف إليه محلول الكبريت مع إستمرار الخلط "حوالي 3 دقائق". ليُبعد بعد ذلك المحلول الناتج عن المخلاط المغناطيسي، وتُوضع بداخله الركائز الزجاجية، لتُوضع بعدها في الفرن المعد مسبقاً عند الدرجة $55C^\circ$. مراحل التجربة موضحة في الشكل (5-III).



الشكل (III-5): مراحل التجربة.

2.III. طرق المعاينة:

يُعد اختيار التقنية المناسبة لتحضير الأغشية الرقيقة عملاً أساسياً في صناعة أغشية رقيقة ومثالية، كما تُعتبر طرق معاينة الأغشية الرقيقة أنجع الأساليب التي تمكننا من معرفة العديد من الثوابت المميزة لهذه الأغشية، نذكر منها جهاز (XRD)، جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS)، جهاز التحليل الطيفي (FTIR)، والتي ستقوم عليها الدراسة في هذا البحث.

1.2.III. الخصائص البنيوية:

يهتم الكثير من الباحثين بالتعرف على الخواص البنيوية لأغشية مواد مختلفة [5]، وذلك لمساهمتها الكبيرة في تحديد هويتها وكذا طبيعة ونظم رصها ونوع المستويات البلورية التي يمتلكها الغشاء [6]. ولأجل ذلك يلجؤون للعديد من الطرق والأجهزة، نذكر منها: فلورية الأشعة السينية (XRF)، طاقة الأشعة السينية المشتتة (EDX)، التحليل الطيفي للإلكترونات الضوئية المنبعثة بالأشعة السينية (XRPS) وإنعراج الأشعة السينية [5]. حيث تساعد دراسة هذه الخواص على تفسير النتائج المتباينة والكثيرة التي ترافق الخواص البنيوية للأغشية تبعا لتغير ظروف التحضير ونوع ونسب مواد الإشابة وغيرها من المؤثرات الأخرى [6].

III.1.1.2. إنعراج الأشعة السينية:

X-Ray Diffraction (XRD)

III.1.1.2. تعريف الأشعة السينية:

Definition of X - Ray

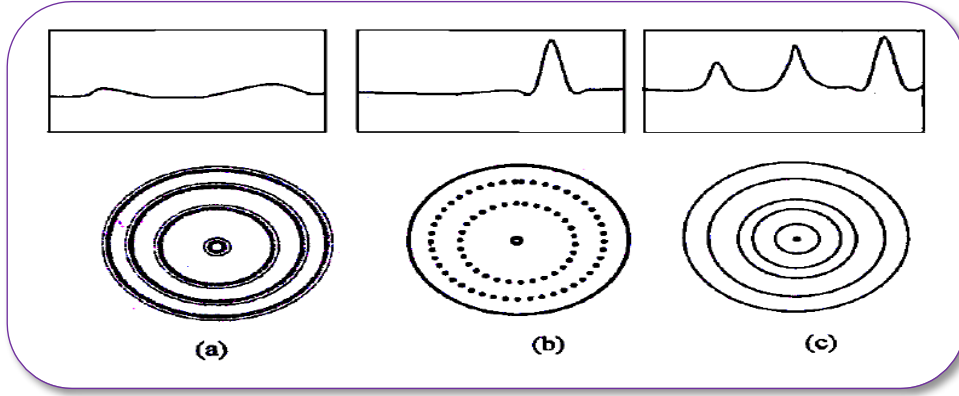
أُكتشفت الأشعة السينية (X-Ray) سنة 1895 من قبل الفيزيائي الألماني فيلهيلم كونراد رونتجن (F.K. Rontgen) [5، 7]، والذي تحصل على جائزة نوبل سنة 1913 نتيجة هذا الإكتشاف [8]. وتأكدت طبيعتها الموجية سنة 1912 وذلك عندما أجريت أولى تجارب الإنعراج في الأجسام البلورية التي قام بها الفيزيائي الألماني ماكس فون لاوا (M.V. Laue)، ليثبت من خلالها أن الأشعة السينية ذات طبيعة كهرومغناطيسية [5]. مما أدى إلى معرفة إنتظام مواضع الذرات في البلورات وتمييزها من المواد غير المتبلورة. وفي سنة 1913 تمكن الفيزيائي الإنكليزي وليم هنري براغ (W.H. Bragg) وابنه وليم لورنس براغ (W. L. Bragg) من صياغة قانون الإنعراج في البلورات الذي يُعرف الآن باسم قانون براغ [9]. تُعد الأشعة السينية جزءًا من الأشعة الكهرومغناطيسية، يختلف الطول الموجي لها ما بين $0.1 \text{ \AA}$ (وهو الحد الأدنى لأشعة جاما) و $100 \text{ \AA}$ (وهو الحد الأقصى للموجات فوق البنفسجية) [7]، ويقابل هذا طاقة تتراوح ما بين 0.1 keV و 100 keV [7]. أما الأشعة السينية المستخدمة في مجال دراسة البنية البلورية فطولها الموجي محصور ما بين $0.5 \text{ \AA}$ و $2.5 \text{ \AA}$ [7]. وبفضل خواص هذه الأشعة المميزة أستخدمت وبشكل واسع في الكثير من المجالات ولاسيما في الطب، الصناعة، إستكشاف الكون، الزراعة والبيئة، تأمين المطارات [5]، وعلم البلورات [5، 7].

III.2.1.1.2. مبدأ إنعراج الأشعة السينية:

The principle of x-ray diffraction

إن تقنية XRD تساهم في التعرف على طبيعة البنية البلورية، وكذا المستويات البلورية الرئيسية والإتجاهات المفضلة للأغشية المحضرة وفق شروط معينة لمادة ما، إضافة لدراسة الترتيب الذري لها [5، 10]، كما أنها تُعتبر طريقة سريعة، سهلة وتقنية موثوقة [11]. كما ذكر سابقا، فالأشعة السينية الكهرومغناطيسية ذات الأطوال الموجية المحددة بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة جاما، أما الأشعة المستخدمة في الدراسة البلورية للمواد فمحصورة ما بين $0.5 \text{ \AA}$ و $2.5 \text{ \AA}$ [7]. ويجدر الإشارة إلى أن إنعراج الأشعة السينية يعتمد على البنية البلورية للمادة المدروسة والطول الموجي للأشعة المستخدمة، إذ يشترط على الطول الموجي أن يكون مساوياً أو مقارباً لثابت الشبكة [12].

من خلال دراسة أنماط إنعراج الأشعة السينية يمكن التمييز بين أنصاف النواقل البلورية عن العشوائية، إذ أن نمط الإنعراج في المواد العشوائية يكون على شكل حلقات عريضة ضعيفة الإضاءة ومتحدة المركز كما في الشكل (a-6-III)، وعلى هيئة نقاط مضيئة حادة في المواد أحادية التبلور وهي موضحة في الشكل (b-6-III)، وفي صورة حلقات رفيعة ذات إضاءة حادة ومتداخلة ومتحدة المركز في المواد متعددة التبلور وهي موضحة في الشكل (c-6-III) [13].



الشكل (6-III): إنعراج الأشعة السينية للمواد البلورية ومتعددة التبلور والعشوائية [13].
والجدير بالذكر أن العلاقة الرياضية التي تفسر إنعراج الأشعة السينية تُعرف بإسم قانون براغ، وهي عبارة عن معادلة بسيطة تربط بين الطول الموجي للأشعة السينية وبين المسافة الفاصلة بين المستويات الذرية المتتالية المكونة للمادة d_{hkl} ، بالإضافة إلى زاوية سقوط الأشعة السينية على المستويات الذرية في عينة ما θ [5]، وهي كالآتي:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

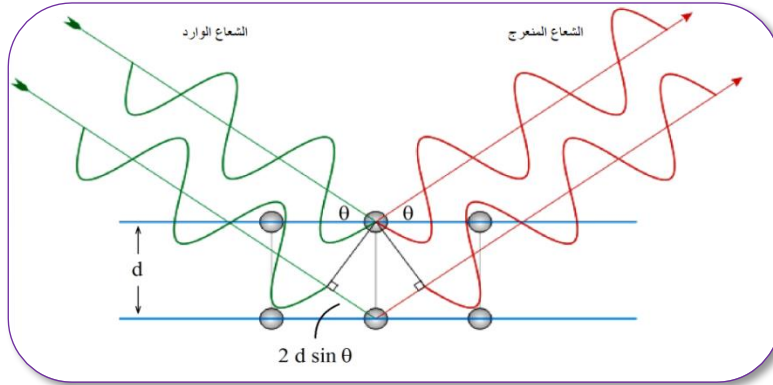
(2-III)

حيث:

λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

θ : زاوية انعراج الأشعة السينية.

d_{hkl} : المسافة بين عائلات مستويات الشبكة البلورية التي تحددها قرائن ميلر (h,k,l).



الشكل (7-III): المستويات البلورية لقانون براغ [14].

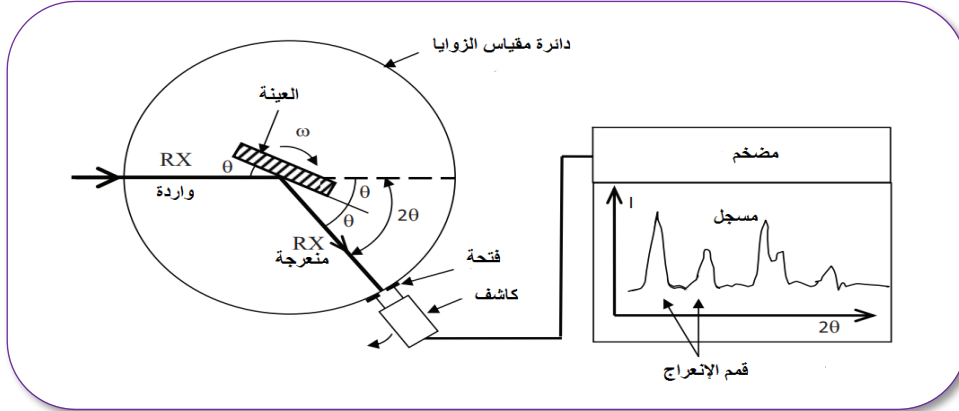
ويجدر الإشارة أن $\sin \theta$ لا يمكن أن تزيد قيمتها عن الواحد، حيث يبين قانون براغ (2-III) أن $n\lambda$ يجب أن تكون أقل من $2d_{hkl}$ ، وبما أن أقل قيمة لـ n هي 1، فإن الشرط اللازم لحدوث الإنعراج عند الزاوية 2θ الزاوية بين شعاع الإنعراج والشعاع النافذ أي إمتداد الشعاع الساقط تكون دائما 2θ يصبح: $\lambda < 2d_{hkl}$ [7].

ومما يستدعي الذكر أن الطريقة المتبعة لدراسة البلورة هي طريقة الزاوية المضاعفة (2θ)، حيث يدور كل من البلورة والكاشف بالنسبة لمصدر الأشعة، وفي كل لحظة تشكل فيها البلورة مع المصدر زاوية θ ، وتكون الزاوية بين الكاشف والمصدر 2θ . وبالتالي تُستخدم هذه الطريقة لدراسة مجموعة واحدة فقط من المستويات البلورية وهي تلك الموازية لسطح البلورة [14].

III.3.1.1.2. مبدأ عمل جهاز إنعراج الأشعة السينية :

Principle of X-Ray diffraction operation

تثبت العينة على قاعدة الحامل، يمكن لها أن تدور حول محور عمودي، كما بالشكل (III-8). تصدر الأشعة السينية من المنبع ثم تنعرج من خلال العينة لتشكل أشعة منعرجة، ثم تركز عند فتحة الكاشف حيث تدخل إلى العداد. تتغير زاوية الورود أثناء القياس خطوة بخطوة، وفي كل خطوة تسجل الشدة الفعلية للشعاع المنعكس بواسطة عداد. عندما يتحقق شرط براغ تظهر قمة لشدة الشعاع المنعكس [15]. وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (بطاقات A.S.T.M)، يمكننا الوصول إلى تحديد الطور ووسائط الخلية [16].



الشكل (III-8): رسم تخطيطي يوضح مسار الأشعة داخل جهاز انعراج الأشعة السينية [15].

III.4.1.1.2. الجهاز المستعمل في إنعراج الأشعة السينية:

X-Ray diffraction device

يوجد العديد من التصميمات الهندسية لجهاز إنعراج الأشعة السينية، وذلك تبعاً للشركات المنتجة، وكذا الفترة التي ظهرت فيها تلك الأجهزة. وعموماً يتكون الجهاز من ثلاثة عناصر رئيسية وهي:

- مصدر الأشعة السينية .
- كاشف لعد الأشعة المنعرجة.
- حامل للعينة المطلوب دراستها.

في هذه الدراسة تم الإستعانة بجهاز PROTO MANUFACTURING لإنعراج الأشعة السينية من النوع AXRD Benchtop powder diffraction system. وهو موضح في الشكل (III-9).



الشكل (III-9): جهاز إنعراج الأشعة السينية المستعمل.

III.5.1.1.2. الملاحظات البنيوية:

أ- ثوابت الشبكة:

Lattice Constants

يعد معرفة ثوابت الشبكة لأي مادة أمراً مهماً، وذلك لتفسير العديد من الخصائص الفيزيائية للمادة، حيث يملك المركب قيد الدراسة (CdS) بنيتين بلوريتين هما:

- البنية المكعبة: حيث تمثل (a, b, c) أبعاد الشبكة، إذ أن (a=b=c)، ومنه يمكن حساب ثابت الشبكة من خلال طيف (XRD) باستعمال الصيغة التالية [14، 17]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{[h^2 + k^2 + l^2]^{1/2}} \quad (3-III)$$

- البنية السداسية: يتم حساب ثوابت الشبكة a و c حيث (a=b) لهذه البنية من خلال العلاقة الآتية [17، 18]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4-III)$$

ب- معدل الحجم الحبيبي D :

Average grain size

يمكن حساب معدل الحجم الحبيبي D أو "معدل الحجم البلوري" لأغشية CdS باستخدام علاقة شرر (Scherrer formula) [19]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5-III)$$

حيث K يعطى بالعلاقة [20]:

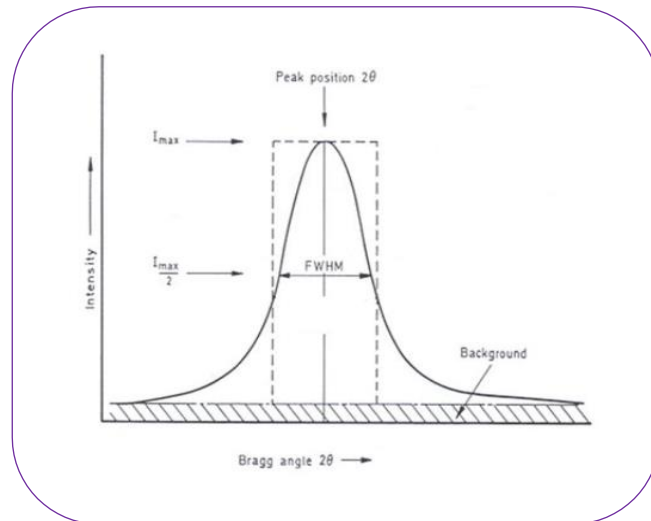
$$K = \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} = 0.94 \quad (6-III)$$

K: يُأخذ كثابت قيمته 0.94.

θ: زاوية انعراج براغ.

λ: طول موجة الأشعة السينية الساقطة.

β: العرض عند منتصف الشدة العظمى (FWHM) وتحدد وفق الطريقة الممثلة في الشكل (10-III).



الشكل (10-III): كيفية تحديد العرض عند منتصف الإرتفاع.

2.2.III. مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تعتبر اليوم تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أسهل طرق التحليل المتبعة في المخبر، وهذا في ما يتعلق بالتحليل الفيزيوكيميائي للمواد [21]، حيث تركز تقنية FTIR على إمتصاص جزيئات المادة المدروسة للأشعة تحت الحمراء، ويتم تحويلها حسب تواترها إلى طاقة دوران أو طاقة إهتزاز، وبما أن طاقة الإهتزاز أكبر من الدوران [19]، فإن أي تغيير في طاقة الإهتزاز يرافقه عدة تغيرات في طاقة الدوران مما يؤدي إلى إنتاج عصابات إمتصاص إهتزاز-دوران (Vib - Rot)، حيث ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء حسب العدد الموجي إلى [22]:

الجدول (1-III): مجال الأشعة تحت الحمراء [22].

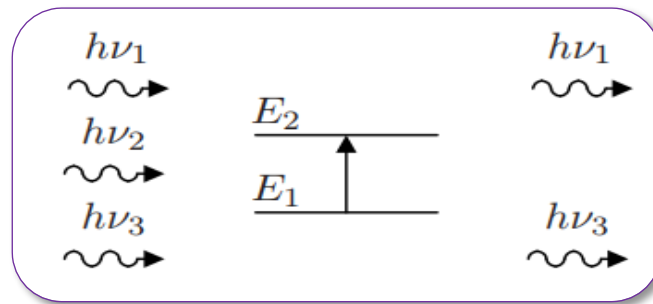
المنطقة	العدد الموجي (cm^{-1})	الطول الموجي (μm)
الأشعة تحت الحمراء القريبة	4000 – 13300	2.5 – 0.75
الأشعة تحت الحمراء المتوسطة	400 – 4000	25 – 2.5
الأشعة تحت الحمراء البعيدة	20 – 400	500 – 25

ويجدر الإشارة إلى أن المجال cm^{-1} (400–4000) أي μm (2.5 إلى 25) يوافق مجال طاقة إهتزاز جزيئات المادة [22]. حيث هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الإهتزازات الجزيئية لهذا يمكن أن نجد فيها معلومات كافية لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [21].

1.2.2.III. مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تهتز الجزيئات طبيعياً تبعاً لجميع أنماط إهتزازها، ولكن بسعات ضعيفة جداً، إذا كان تواتر الفوتون يوافق تواتر إهتزاز الأنماط العادية للجزئ فإن الجزيء سيتجاوب معه (resonance). بعبارة أخرى الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضرورية للجزئ حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يُمتص وتُحول طاقته إلى طاقة إهتزاز. الشكل (11-III) يمثل مخطط هذه الظاهرة.

الفوتون ذو الطاقة $h\nu_2$ المساوية لطاقة الانتقال ($E_2 - E_1$) هو الوحيد الذي يمتص، وبالتالي فإن الفوتون الممتص يحدث خللاً في الإشعاع المنبعث .



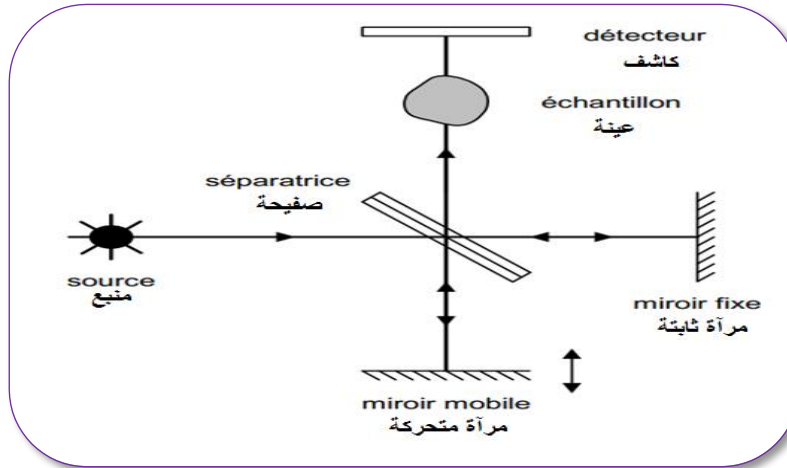
الشكل (11-III): إمتصاص الأشعة تحت الحمراء [15].

يؤدي إمتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافق الفوتونات الممتصة في منحنى طيف ما تحت الحمراء للجزئ. يميز هذا الإمتصاص الروابط بين الذرات، بما أن كل نمط إهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزئ يوجد إذاً توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزيء [21، 23].

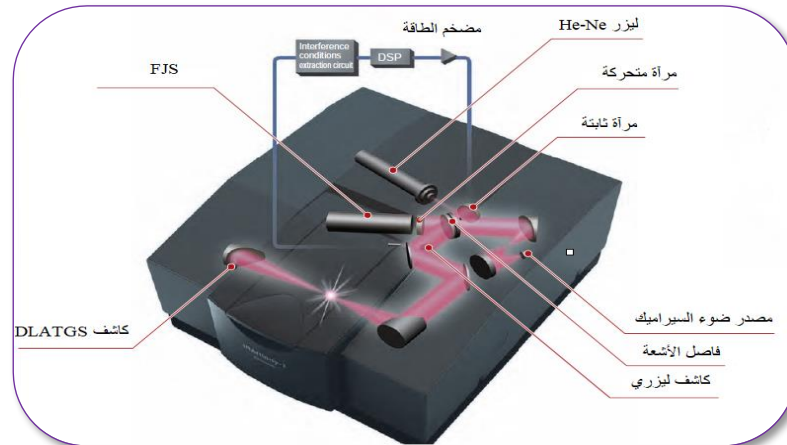
III.2.2.2. مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

The principle of the operation of infrared spectroscopy

ينقسم الشعاع الوارد من المصدر إلى حزمتين متساويتين بواسطة موشور كما هو موضح في الشكل (III-11) الحزمة الأولى توجه إلى المرآة الثابتة، أما الحزمة الثانية توجه إلى المرآة المتحركة. يتم تجميع هذان الشعاعان بعد ذلك في نفس المسار ليعبر العينة المراد دراستها ومن ثم يعبر إلى الكاشف المرتبط بجملته تضخيم (amplify) ويتم تسجيلها، ثم مقارنتها بالمرجع، لتعطي في النهاية الطيف المطلوب [22، 23، 24].



الشكل (III-12): مخطط يوضح مسار الأشعة داخل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء [21].



الشكل (III-13): مسار الأشعة داخل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء [25].

III.2.2.3. تحضير العينة لإجراء التحليل بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

Sample preparation for analysis by infrared spectroscopy

- وزن 0.2g من المادة المنفذة للأشعة تحت الحمراء (KBr).
- وزن 0.02 g من كبريتيد الكاديوم.
- خلط الوزنين معاً في المطحن، والإستمرار في الطحن لمدة 10 دقائق في القاع بشكل دائري، وذلك بهدف الحصول على توزيع متجانس لكلا العنصرين.
- نقل الخليط إلى قالب العينة وتوزيعه بشكل متساو، ثم وضعه في المكبس (piston).
- يضغط المزيج بواسطة المكبس تحت ضغط شديد ليكون قرصاً.

- تخفيض الضغط ببطء حتى الضغط الجوي، ثم إقفال الجهاز وإخراج القرص برفق. في الأخير نحصل على قرص أصفر شفاف، حيث يوضح الشكل (14-III) الأدوات المستخدمة في تحضير عينات التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء.



الشكل (14-III): الأدوات المستخدمة في تحضير عينات التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء.

4.2.2.III. جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء المستعمل:

في هذه الدراسة تم تسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء للعينات المدروسة بواسطة جهاز له الخواص التالية:

- الاسم: Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR).
- النوع: IR Affinity-1.
- الشركة: Shimadzu.
- مجال العدد الموجي: من 7800 cm^{-1} إلى 350 cm^{-1} .



الشكل (15-III): جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء ذات تحويل فورييه (FTIR).

III.3.2. الخصائص الضوئية:

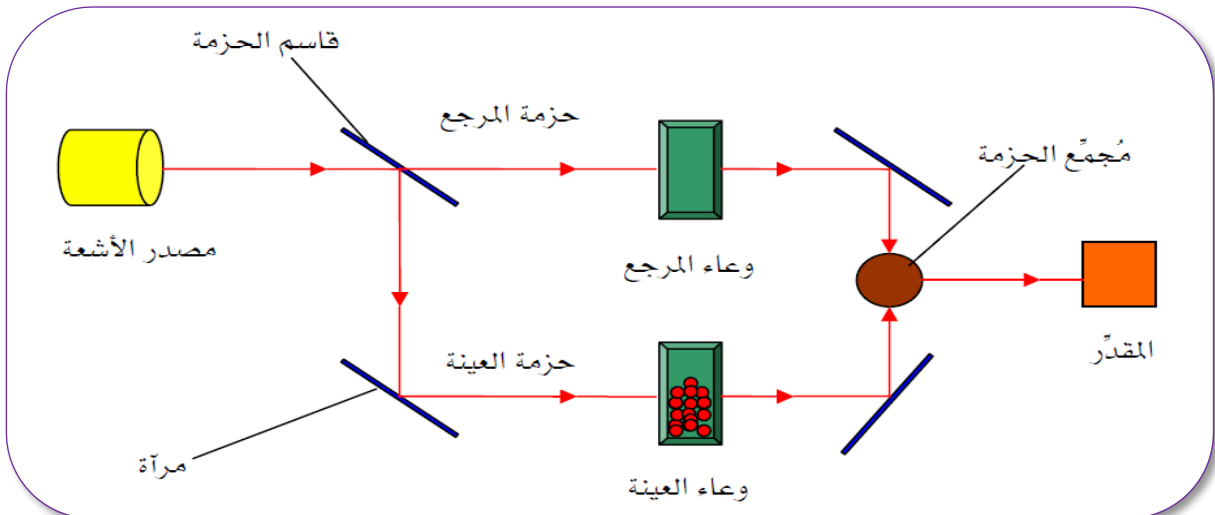
الدراسة الضوئية للأغشية الرقيقة تلعب دورًا هامًا في معرف الطبيعة الضوئية لها [11]. إذ تسمح الأساليب الضوئية بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للأغشية الرقيقة، وتمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة وحساسة، ولهذا تم إختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة منها: قياسات النفاذية والانعكاسية، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الانكسار والفجوة الطاقية.

III.3.2.1. التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية:

قصد تحقيق دراسة الخصائص الضوئية مثل الإمتصاص، النفاذية الضوئية وتقدير الفجوة الطاقية للأغشية الرقيقة يتم استخدام تقنية قياس التحليل الطيفي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي، مبدأ عمل هذه التقنية موضح في الشكل (III-16) حيث يعتمد على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للذرات أو الأيونات أو الجزيئات، مما ينتج عنها إنتقال للإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستوي طاقي أعلى [26، 27]، حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (380-780 nm) والأشعة فوق البنفسجية بين (200-380 nm) [28].

III.3.2.2. مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية:

يتكون جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية من مصدر للأشعة، تسلط هذه الأشعة على المادة المتواجدة في وعاء العينة [28]، تمر حزمة الأشعة عبر موحد للطول الموجي (Monochromator) وهذا من أجل تحديد هذا الأخير [28]، بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة والأخرى تمر عبر مرجع يكون عادة من الزجاج، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها كما هو موضح في الشكل (III-16) حيث يعطى المنحنى الناتج تغيرات طيف النفاذية تبعاً لطول الموجي [29، 30].



الشكل (III-16): رسم تخطيطي لمسار الأشعة داخل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية [28].

III.3.2.3. جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية المستعمل:

في هذه الدراسة تم إستعمال جهاز مطياف ضوئي مزدوج الحزمة له المواصفات التالية:

- الاسم: UV- VIS Spectrophotometer.
 - النوع: UV-1800.
 - الشركة: Shimadzu.
 - مجال الطول الموجي: 190 إلى 1100 نانومتر.
- والذي يمكننا من رسم منحنيات تغير النفاذية وفقاً لطول الموجة في المجال فوق البنفسجي والمجال المرئي . ويبين الشكل (III-17) صورة للجهاز المستعمل.



الشكل (III-17): جهاز التحليل الطيفي UV-Vis.

III.3.2.4. النفاذية:

Transmittance

هي النسبة بين شدة الضوء النافذ (I_t) وشدة الضوء الساقط (I_0) ويرمز للنفاذية بالرمز (T) وهي ممثلة في العلاقة التالية [2]:

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (7-III)$$

كما تعطى أيضا بالعلاقة التالية [31، 32]:

$$T = \exp(-\alpha \cdot d) \quad (8-III)$$

حيث d: سمك الأغشية.

α : معامل الامتصاص.

III.3.2.5. معامل الإمتصاص:

Absorption Coefficient

يرمز لمعامل الإمتصاص بـ α وهو نسبة النقصان الحاصل في طاقة الإشعاع الساقط بالنسبة لوحدة المسافة، حيث يعتمد على طاقة الفوتونات الساقطة ($h\nu$)، وكذلك على خواص النصف الناقل [12، 33]. فعندما تسقط حزمة ضوئية على غشاء رقيق فإن جزءاً منها سينعكس وجزءاً سينفذ والجزء المتبقي سيُمتص من طرف مادة الغشاء [34].

ويعطى القانون الخاص بإمتصاص الإشعاع "أوما يعرف بقانون بيير لامبرت (Beer-Lambert)" كالآتي [2]:

$$I_0 = I_t \exp(-\alpha d) \quad (9-III)$$

حيث نجد:

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = \left(\frac{1}{d}\right) \ln \left(100/T(\%) \right) \quad (10-III)$$

ومما يستدعي الإشارة أنه ومن خلال معامل الإمتصاص يمكن تحديد نوع الإنتقالات الإلكترونية الحاصلة حيث تكون [35]:

- إنتقالات إلكترونية مباشرة: عند القيم العالية لمعامل الإمتصاص ($\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$).
- إنتقالات إلكترونية غير مباشرة: وذلك عند القيم الدنيا لـ α ($\alpha < 10^4 \text{cm}^{-1}$).

6.3.2.III الفجوة الطاقية (E_g):

Energy gap (E_g)

الفجوة الطاقية تعد من الثوابت المهمة في الدراسة الضوئية لأنصاف النواقل، حيث انطلاقاً من قيمها يتم تصنيع العديد من الأجهزة الإلكترونية كالخلايا الشمسية والكواشف بأنواعها [35]. وهي عبارة عن دالة لدرجة الحرارة، وتزداد قيمتها في بعض أنصاف النواقل، وتقل في البعض الآخر [36]، حيث يمكن حساب قيمة الفجوة الطاقية من خلال نموذج Tauc كالآتي [37]:

يتم رسم العلاقة البيانية بين $(\alpha h\nu)^2$ و طاقة الفوتون ($h\nu$) وبمد المستقيم المماسي للمنحنى الناتج ليقطع محور طاقة الفوتون وذلك عند النقطة: $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ومنه يمكن الحصول على قيمة فجوة الطاقة من نقطة تقاطع المماس مع محور الفواصل [33، 37]. بالمطابقة مع العلاقة النظرية التالية:

$$(\alpha h\nu)^2 = \alpha_0 (h\nu - E_g) \quad (11-III)$$

حيث:

α_0 : يعبر عن معامل الإمتصاص الذي من أجله تكون قيمة الإمتصاص دنيا.

عندما $(\alpha h\nu)^2 = 0$ فإن:

$$h\nu = E_g \quad (12-III)$$

7.3.2.III طاقة أورباخ (E_u):

Urbach energy (E_u)

تمثل طاقة أورباخ أحد الثوابت المهمة والتي تخص الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة، والتي تعتمد بدورها على طاقة الفوتون بالقرب من الفجوة الطاقية [8]، حيث تعتبر مؤشر للاضطرابات الحاصلة في المواد [38]، كما تعبر عن العشوائية والعيوب التي تنشأ حسب الطريقة المستخدمة في الترسيب [33].

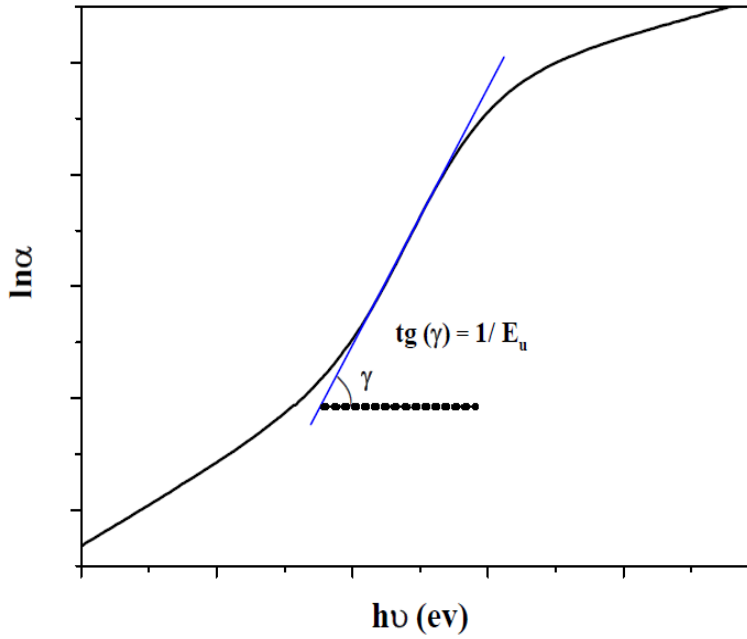
تعبر العلاقة الموالية عن ارتباط طاقة أورباخ ويرمز لها بـ E_u بمعامل الإمتصاص [37، 39]

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_u) \quad (13-III)$$

كما يمكن تبسيطها لتصبح من الشكل:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + (h\nu/E_u) \quad (14-III)$$

بيانياً يمكن تحديد قيم طاقة أورباخ (E_u) إنطلاقاً من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية $\ln \alpha$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) والموضحة في العلاقة (14-III)، حيث يمثل مقلوب الميل طاقة أورباخ. حيث يوضح الشكل (18-III) كيفية تحديدها.



الشكل (III-18): كيفية تحديد طاقة أورباخ.

حيث:

γ : هي الزاوية التي يصنعها المستقيم مع محور الفواصل.

خلاصة الفصل:

لقد إشتمل هذا الفصل على شرح مفصل للعمل التجريبي الخاص بترسيب أغشية CdS الرقيقة اعتماداً على طريقة الحمام الكيميائي، إضافة إلى تقديم عرض حول طرق معاينة الأغشية المتحصل عليها وذلك إبتغاء تحديد مختلف الخواص البنيوية والضوئية الخاصة بها، وذلك من خلال الإستعانة بنتائج التجارب وتعويضها في علاقات رياضية.

مراجع الفصل الثالث:

- [1] R. Zhai, S. Wang, H. Yan Xu, H. Wang, H. Yan, Materials Letters, 59, P.1497 (2005).
- [2] G. HODES, "Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films", Marcel Dekker, Inc. , New York, P. 36-39, 42-45 (2002).
- [3] R. S. Mane, C. D. Lokhande, Mater Chem. Phys, 1, P. 65 (2000).
- [4] T. P. Niesen, M. R. De Guire, Solid State Ionics, 151, P. 61 (2002).
- [5] ص. م. متولي، "الأشعة السينية الفوائد والمخاطر"، مطبعة مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية، المملكة العربية السعودية، ص. 17-19، 99 (2015).
- [6] ر. ص. ع. الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، (2011).
- [7] ن. ع. أحمد وم. أ. سليمان، "علم البلورات والأشعة السينية"، مطبعة دار الفكر العربي، مصر، ص. 91-100 (2005).
- [8] س. م. صالح، "فيزياء الحيوذ"، الجامعة التكنولوجية مركز التعريب والنشر، بغداد، (1982).
- [9] م. عتقي وب. معصراني، "الموسوعة العربية"، المجلد الخامس: الكيمياء والفيزياء، ص. 330.
- [10] M. A. Kaid and A. Ashour, Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique, Applied Surface Science, Vol. 253, P. 3029 (2007).
- [11] A.S. Hassanien, A. A. Akl, Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline Cd₅₀S_{50-x}Sex thin films, Journal of Alloys and Compounds (Elsevier), 648, P. 280-290 (2015).
- [12] B. MATTES, L. KAZMARSK, "Polycrystalline and Amorphous Thin Film Device", 2nd Ed, Academic Press, (1980).
- [13] K. Alexander, "X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous material", John and Sons, (1974).
- [14] ف. عوض، م. عبد الحفيظ، ع. الزغبى، ف. الفيل وم. حماد، "الفيزياء العملية -7- (فيزياء الجسم الصلب)"، مطبعة جامعة دمشق، الأردن، ص. 27-52 (2014).
- [15] Search Manual Minerals, "Powder diffraction Files", joint committee on powder diffraction standares, USA, (2003).
- [16] T. Brouri, "Elaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nano fils de ZnO", thèse de doctora, Univ Paris-EST, Paris, (2011).
- [17] ف. ح. خليل، و. أ. طه وس. ج. قاسم، "تحضير ودراسة الخواص التركيبية للأغشية الرقيقة CdS و CdTe"، مجلة البصرة للعلوم، العراق، المجلد 26، العدد 1، ص. 28-37 (2012).
- [18] C. Barred, T.B. Massalski, "Structure of Metals", Pergamon Press, Oxford, P. 204 (1980).
- [19] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd Edition, Addition Wesley, London, (1978).

- [20] ع. ح. عبد الرزاق، "دراسة تحليلية بطرائق حيود الأشعة السينية وفحص الصلادة لسبيكة رصاص-قصدير"، المجلة العراقية للعلوم، العراق، مجلد 53، العدد 2، ص. 322-329 (2012).
- [21] Vincent Mazet, "Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de l'indice de base et du spectre de raies", Université Henri Poincaré, (2005).
- [22] ع. س. أبو المجد، "التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء"، الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي، ص. 12-26، 45.
- [23] B. Stuart, "Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications", University of Technology, Sydney, Australia, (2004).
- [24] أ. الصفار، "الطرق الآلية في التحليل الكيميائي"، ديوان المطبوعات الجامعية، ص. 100-125. (1991).
- [25] SHIMADZU, "IR-Affinity-1", Shimadzu, Japan, P.2-5, 23-25 (2008).
- [26] H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duart, J. Jiménez, CdS doped-MOR type zeolite characterization, Solid State Electronics, Vol. 43, N.6, P. 1171-1175, (1999).
- [27] G. Huertas, "Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Micro batteries au Lithium", thèse de doctora, university of Bordeaux, (2006).
- [28] المؤسسة العامة للتدريب التقني و المهني، "طرق التحليل الطيفي"، المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني، المملكة العربية السعودية، ص. 2-5 (1429 هـ).
- [29] F. A. SETTLE AND P. HALL, "Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry", USA, (1997).
- [30] R. JURGEN, MEYER-ARENDT, "Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition", Published by Prentice-Hall Inc, (1995).
- [31] S.M. Sze, "Physics of semiconductor Devices", John Wiley and Sons, New York, (1981).
- [32] D. A. NEAMEN, "Semiconductor Physics and Devices", University of New Mexico, (1992)
- [33] ع. ن. صالح، تأثير المولارية وزمن التلدين على طاقات أورباخ لأغشية $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ المرسبة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 18، العدد 4، ص. 197-204 (2013).
- [34] G. Busch, and H. Schade, "Lectures on Solid State Physics", Pergaman Press, London, (1976).
- [35] ص. ج. محمد، خ. ح. رزيح وم. ش. مرعي، دراسة الخواص البصرية لغشاء كبريتيد الكاديوم (CdS) الرقيق، مجلة جامعة تكريت، المجلد 3، العدد 7، ص. 175-183 (2007).
- [36] Y. SIROTIN, AND Y. M. SHASKOLSKAYA, "Fundamentals of crystal physics", Mir Publishers, Moscow, (1982).

- [37] A. S. Hassanien, A. A. Akl, Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films, Journal of Superlattices and Microstructures (Elsevier), 89, P. 153-169 (2016).
- [38] J.H. Dias da Silva, R.R. Campomanes, Urbach energy parameter of flash evaporated amorphous gallium arsenide films, Journal of Non-Crystalline Solids(Elsevier), 299-302, P. 328-332 (2002).
- [39] S. J. Ikhmayie, R. A. Bitar, A study of the optical bandgap energy and Urbach tail of spray-deposited CdS:In thin films, Journal of Material Research and Technology (Elsevier), 2(3), P. 221-227 (2013).

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

تمهيد:

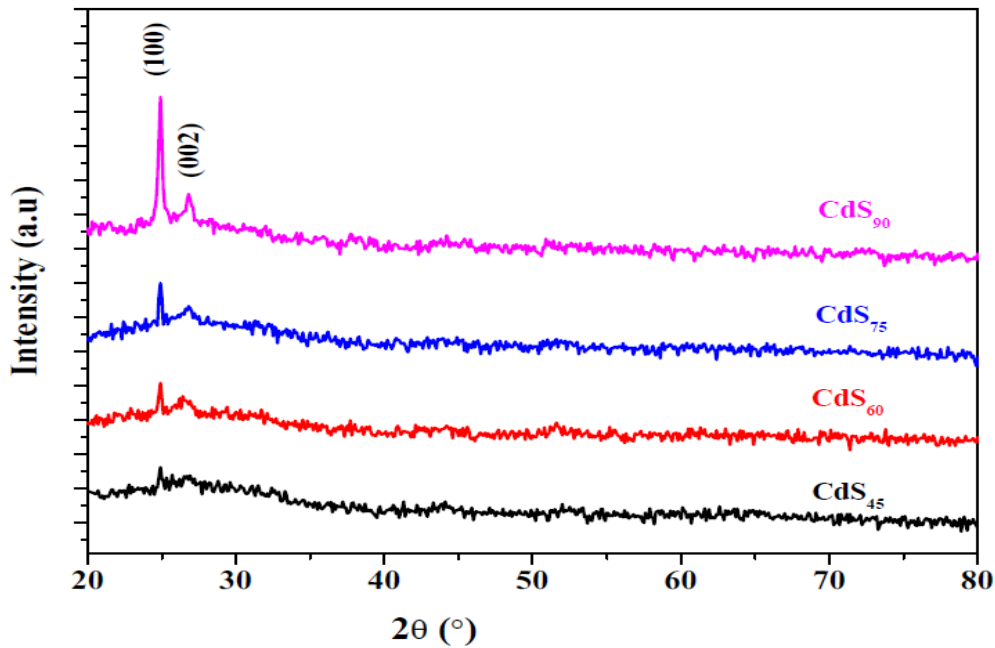
يستعرض هذا الفصل نتائج الدراسة البنيوية والضوئية، وكذا تحليلها ومناقشتها لكافة أغشية كبريتيد الكاديوم المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي. وإيضاح مدى تأثير كل من زمن الترسيب والمصادر "مصادر Cd" على المعلمات البنيوية والخصائص الضوئية للأغشية المحضرة والتي تمت دراستها في هذا البحث، إضافة إلى عرض الإستنتاجات العلمية المنبثقة من مناقشة النتائج التجريبية.

1.IV. المصدر الأول: كبريتات الكاديوم CdSO_4

1.1.IV. الدراسة البنيوية:

1.1.1.IV. أطيف إنعراج الأشعة السينية:

تمت معالجة الأغشية المرسبة بواسطة جهاز إنعراج الأشعة السينية من نوع (AXRD- PRO Benchtop powder diffraction system) والموجود على مستوى مخبر LEVRES. وذلك لمعرفة طبيعة البنية البلورية للأغشية المحضرة، وكذا تحديد المعلمات البنيوية والاتجاهات المفضلة للتبلور من خلال أطيف إنعراج الأشعة السينية. الشكل (1-IV) يمثل أطيف XRD لأغشية CdS المرسبة.



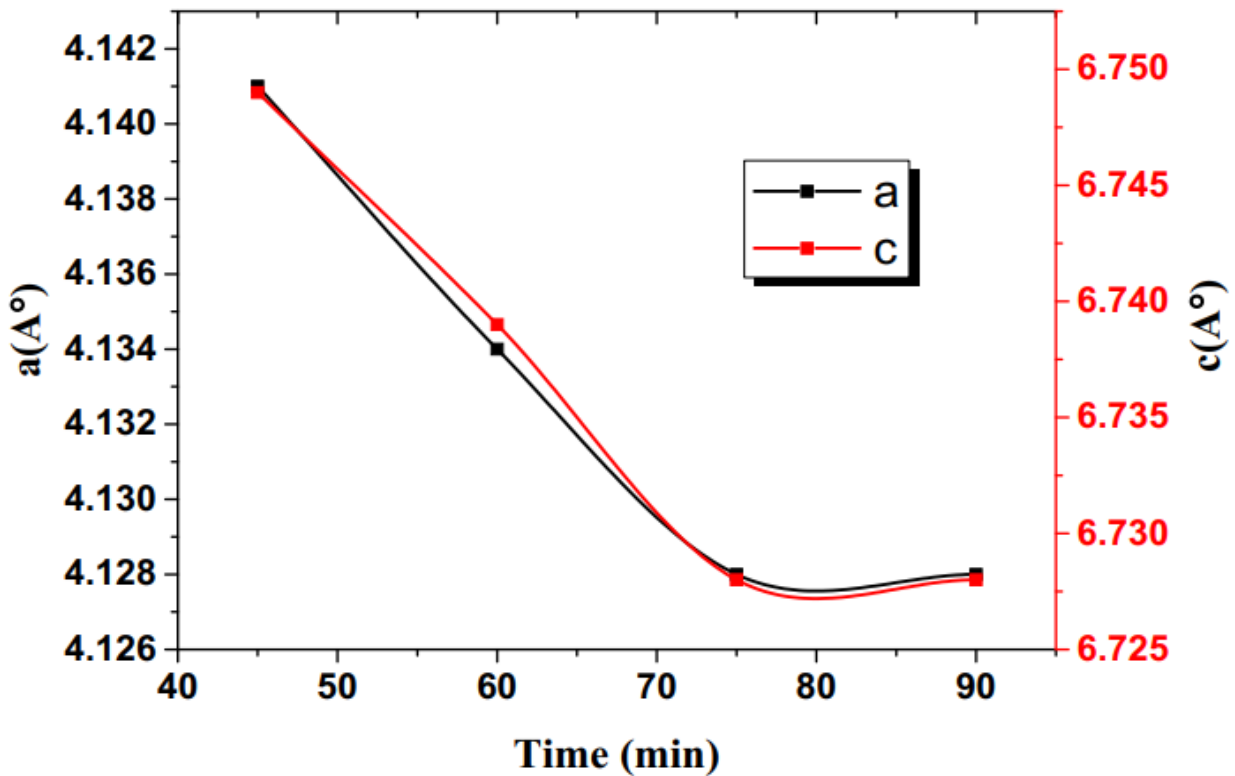
الشكل (1-IV): أطيف XRD الخاصة بأغشية CdS المحضرة إنطلاقاً من المصدر CdSO_4 وفق أزمنة مختلفة.

من خلال تحليل المنحنيات الناتجة والتي تم رسمها ببرنامج Origin Pro 9.1، تم تحديد مواقع القمم التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من الأشعة السينية وبزوايا مختلفة على الأغشية. نلاحظ وجود قمتين عند الزاويتين: الأولى في حدود ($2\theta=24.9^\circ$) والثانية حوالي ($2\theta=26.7^\circ$) وبالمطابقة مع البطاقة (H-CdS JCPDS card No: 77-2306) يتضح أنها موافقة للمستويات البلورية (100) و(002) على التوالي، مما يثبت أن الأغشية المتحصل عليها تعود إلى CdS ذات بنية سداسية من نوع (Wurtzite). نلاحظ من خلال المنحنيات أن شدة القمم تتزايد بمرور زمن الترسيب مما يدل على أن سُمك الأغشية الرقيقة يتزايد بمرور الزمن من (45-90) min. إضافة إلى وجود اتجاه مفضل للنمو البلوري وهو (100) بالنسبة لكل الأغشية.

2.1.1.IV. حساب المعلمات البنيوية:

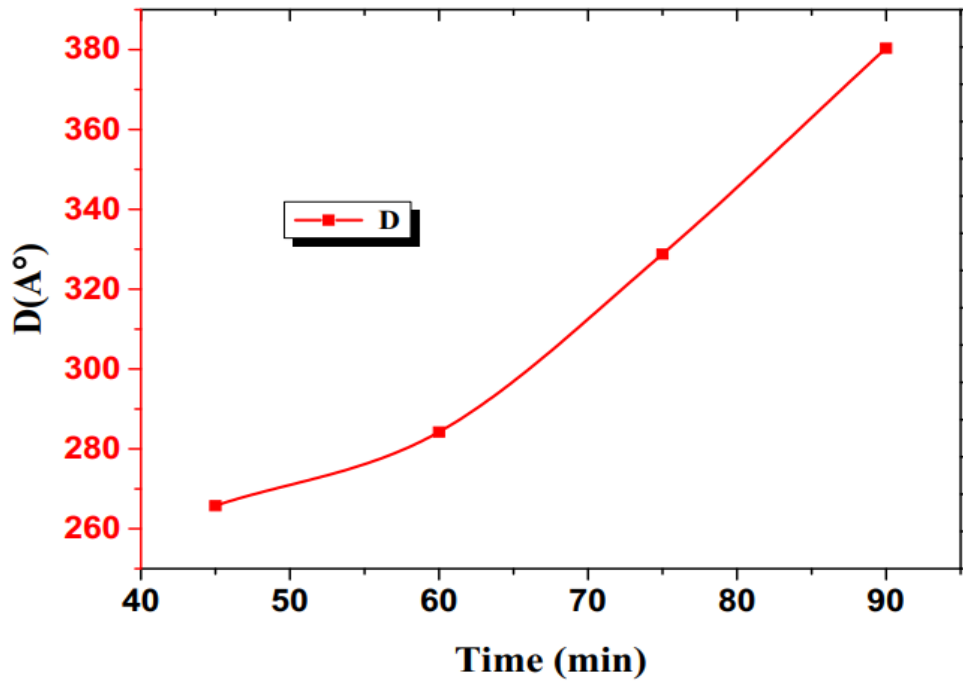
تم حساب المسافة بين المستويات البلورية إنطلاقاً من قانون براغ الموضح في العلاقة (2-III)، والقيم المتحصل عليها تبعاً للإتجاه المفضل للنمو البلوري مدونة في الجدول (1-IV)، حيث يتضح تقاربها مع قيم بطاقة (JCPDS) المذكورة سابقاً.

كما حُسبت ثوابت الشبكة للبنية السداسية باستخدام العلاقة (4-III). وبعد مقارنتها مع قيم بطاقة (JCPDS) لكبريتيد الكاديوم المذكورة سابقاً، يُلاحظ أنها قريبة مع مثيلاتها في البطاقة، والفارق البسيط الموجود يعود إلى وجود توسع أو انضغاط في البنية. كما تم تسجيل نقصان في قيم الثوابت كما هي موضحة في الشكل (2-IV)، وهو ما يدل على أن الزمن الترسيب تأثير على البنية البلورية لأغشية CdS المرسبة، وذلك بسبب زيادة السُمك بمرور الزمن.



الشكل (2-IV): تغيرات قيم ثوابت الشبكة لبنية CdS بدلالة زمن الترسيب.

تم حساب معدل الحجم الحبيبي (D) من خلال علاقة Scherrer formula الموضحة في العلاقة (5-III) وذلك من أجل كل الأغشية المحضرة، ووفقاً للإتجاه المفضل للبنية السداسية (100)، هذا بعد تحديد الثابت β والذي يمثل العرض عند منتصف الشدة العظمى إنطلاقاً من نتائج XRD، حيث أُلخصت النتائج في الجدول (1-IV)، الشكل (3-IV) يمثل تغيرات الحجم الحبيبي بدلالة زمن الترسيب، حيث يتضح من خلاله زيادة قيم D تبعاً لزيادة زمن الترسيب وهذا ناتج عن زيادة سُمك الأغشية المرسبة بمرور الزمن.



الشكل (3-IV): تغيرات الحجم الحبيبي بدلالة زمن الترسيب.

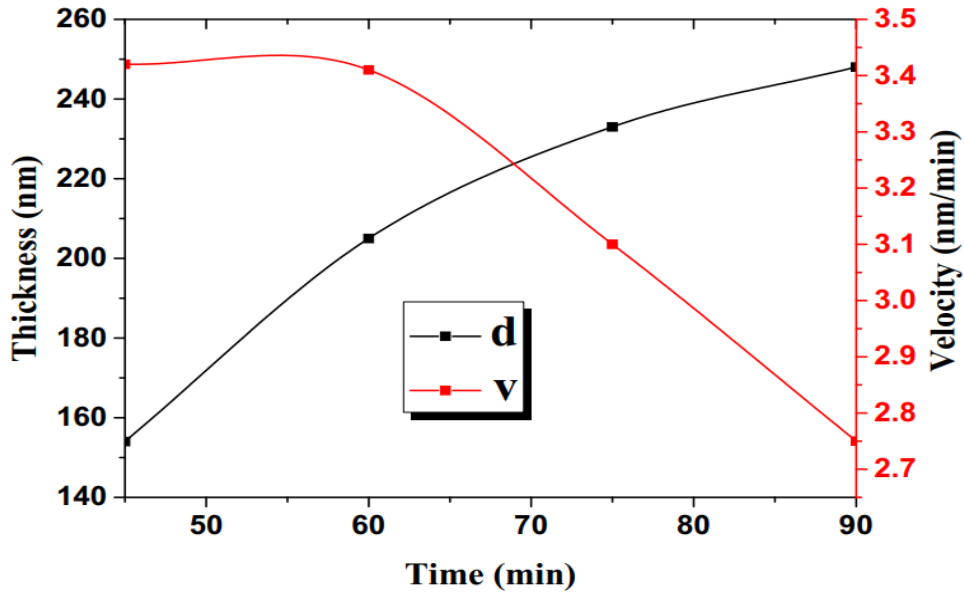
يمكن تلخيص أهم النتائج التي قدمتها إنعراج الأشعة السينية من المسافة البلورية، ثوابت الشبكة a و c بالإضافة إلى العرض عند منتصف الشدة (β) وكذا معدل الحجم الحبيبي للإتجاه البلوري المفضل (100). النتائج موضحة في الجدول (1-IV).

الجدول (1-IV): ملخص النتائج المتحصل عليها من أطيف إنعراج الأشعة السينية (XRD).

العينة	2θ (°)	d_{hkl} (Å°)	hkl	a (Å°)	c (Å°)	β (rad)	D (Å°)
CdS ₄₅	24.82	3.574	100	4.140	6.749	0.005094	265.745
CdS ₆₀	24.86	3.576	100	4.134	6.739	0.004762	284.218
CdS ₇₅	24.90	3.574	100	4.127	6.728	0.004117	328.753
CdS ₉₀	24.90	3.575	100	4.127	6.728	0.003559	380.322
JCPDS card	24.90	3.583	100	4.136	6.713	---	---

لتقدير سمك أغشية كبريتيد الكاديوم المحضرة بالإعتماد على قيم النفاذية لكل عينة ثم إستخدام برنامج محاكاة (Hebal Optics). المنحنى (4-IV) يمثل تغيرات كل من السمك وسرعة الترسيب بدلالة زمن الترسيب.

يتبين من خلال الشكل (4-IV) أن سمك الأغشية المحضرة يزداد بزيادة زمن الترسيب حيث يتراوح ما بين (154-248)nm، يتبع هذه الزيادة نقصان في سرعة الترسيب وهذا راجع إلى تناقص الأيونات في المحلول بمرور الزمن.



الشكل (4-IV): تغيرات كل من السُمك وسرعة الترسيب بدلالة زمن الترسيب.

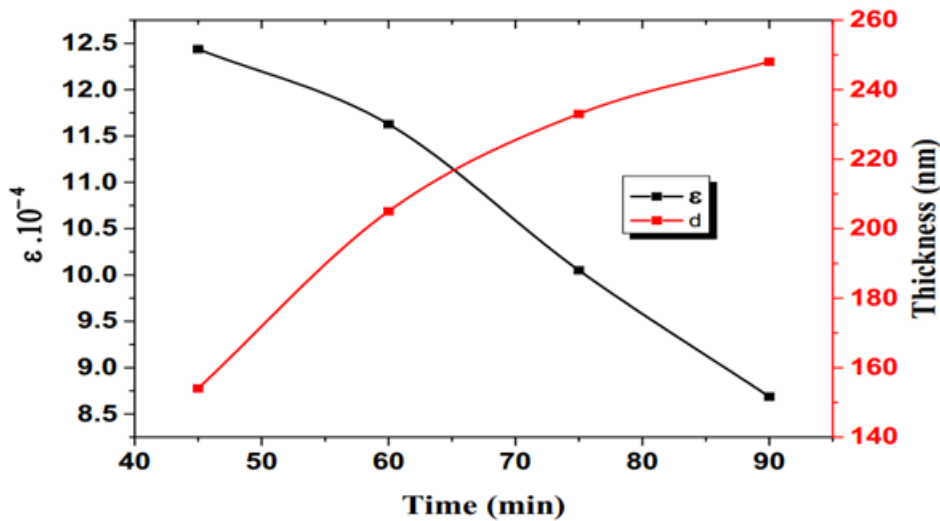
إن التغير الذي يحصل في المسافة بين المستويات يشير إلى وجود تشوه في البلورة وهذا يعني أن d_{hkl} لا تكون متساوية، مما يؤدي بدوره إلى إزاحة الذرات عن موقعها الأصلي، وبالتالي يحدث توسع أو انضغاط (compression) في الشبكة البلورية، يتم حساب المطاوعة المايكروية (Micro Strain) انطلاقاً من العلاقة التالية [1]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (1 - IV)$$

حيث :

ε : المطاوعة المايكروية.

يمثل الشكل (5-IV) تغيرات كل من ε والسُمك d بدلالة زمن الترسيب، حيث يتضح من خلاله أن المطاوعة المايكروية تقل بزيادة زمن الترسيب، وبالتالي يمكن القول بأن مع زيادة زمن الترسيب يزداد سُمك الأغشية ومنه تقل نسبة التشوه في البنية البلورية.



الشكل (5-IV): تغيرات كل من ε والسُمك d بدلالة زمن الترسيب.

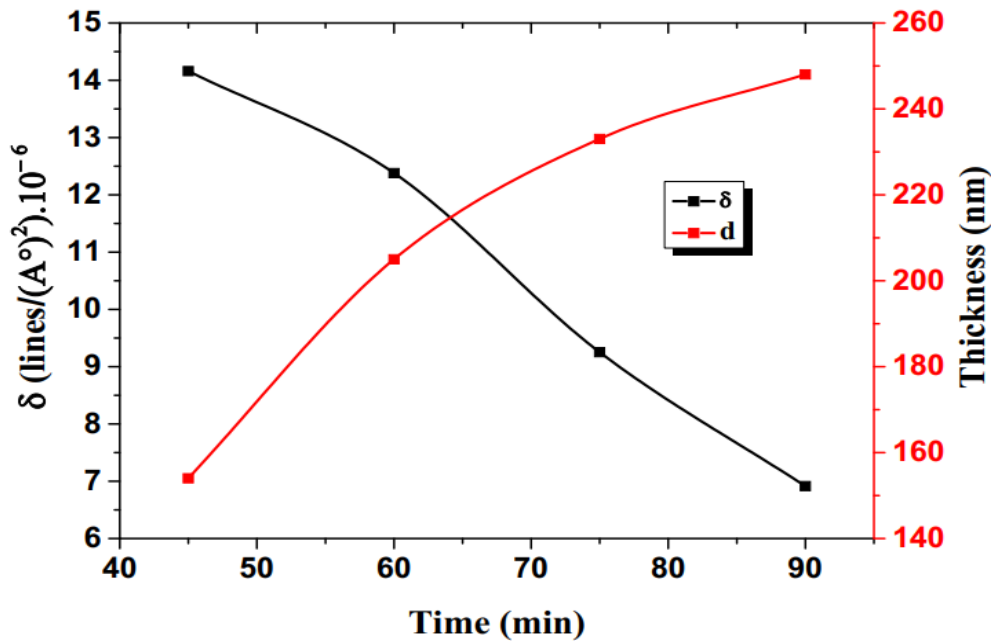
تمثل كثافة الانخلاعات (Dislocation density) عدد خطوط الانخلاعات التي تقطع وحدة مساحة في البلورة، وهي تمثل النسبة بين الطول الكلي لجميع الانخلاعات ومعدل الحجم الحبيبي، حيث حُسبت كثافة الانخلاعات بإستخدام علاقة (Williamson and Smallmans) [2]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (2 - IV)$$

حيث:

δ : كثافة الانخلاعات.

يمثل الشكل (6-IV) تغيرات كل من δ والسُمك d بدلالة زمن الترسيب، حيث يتبين من خلاله أن كثافة الانخلاعات هي الأخرى تقل بزيادة زمن الترسيب، ومنه يتبين أن مع زيادة زمن الترسيب يزداد سُمك الأغشية ومنه تقل الانخلاعات الحادثة في البلورة وبالتالي تنقص العيوب البلورية.



الشكل (6-IV): تغيرات كل من δ والسُمك d بدلالة زمن الترسيب.

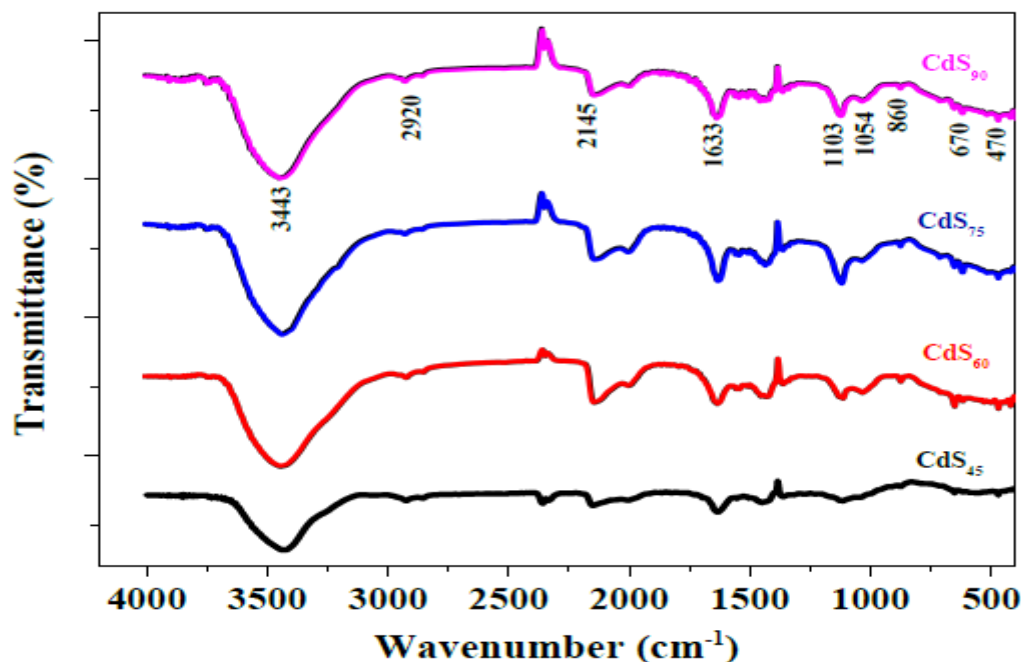
الجدول (2-IV) يوضح قيم كل من الانخلاعات والمطاوعة المايكروية :

الجدول (2-IV): قيم δ و ϵ .

العينة	δ (lines/(Å²)²) · 10⁻⁶	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
CdS ₄₅	14.16	12.437
CdS ₆₀	12.379	11.627
CdS ₇₅	9.252	10.05
CdS ₉₀	6.913	8.687

2.1.IV. نتائج الأشعة تحت الحمراء (FTIR):

تم مسح مجال الترددات $(4000-400) \text{ cm}^{-1}$ من خلال جهاز SHIMADZU Model IR Affinity1 المتواجد في مخبر VTRS بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، حيث أن أي تردد ممتص يميز نوع إهتزاز رابطة معينة وعليه يتم استخدام هذه الخاصية لتتبع ودراسة خصائص الروابط الكيميائية للأغشية المرسبة. والشكل (7-IV) يمثل أطياف FTIR لأغشية CdS المحضرة.



الشكل (7-IV): طيف FTIR لأغشية CdS المرسبة انطلاقاً من CdSO_4 وفق أزمنة مختلفة.

يتم تحديد الروابط الكيميائية من خلال مواقع إهتزازها في طيف الأشعة تحت الحمراء، وبالتالي إستنتاج الرابطة الكيميائية، حيث يوضح الجدول (3-IV) نوع الرابطة والتردد الموافق لها:

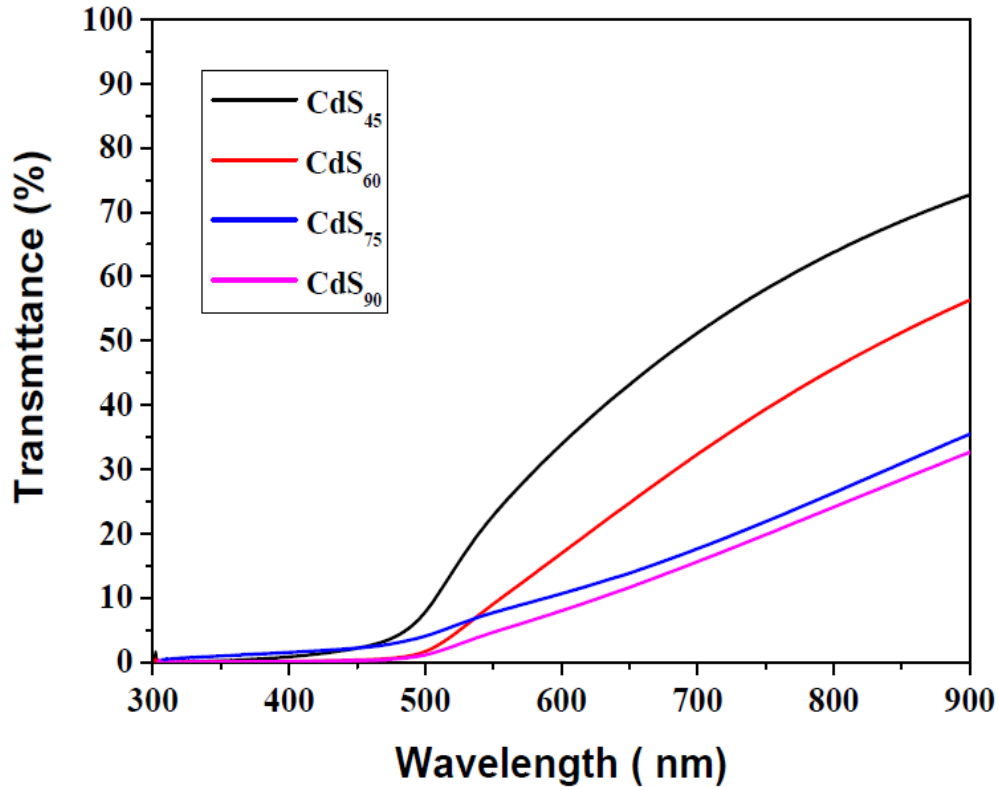
الجدول (3-IV): القيم المختلفة التي يظهرها الجهاز للأغشية المحضرة.

التردد (cm^{-1})	470	670	860	1054	1103	1633	2145	2920	3443
نوع الرابطة	Cd-S	SO_4^{2-}	C=O	SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	O-H	C-N	C-H	O-H
المرجع	[3]	[4]	[5]	[4]	[4]	[1]	[4]	[4]	[1]

3.1.IV. نتائج الدراسة الضوئية:

1.3.1.IV. النفاذية (T):

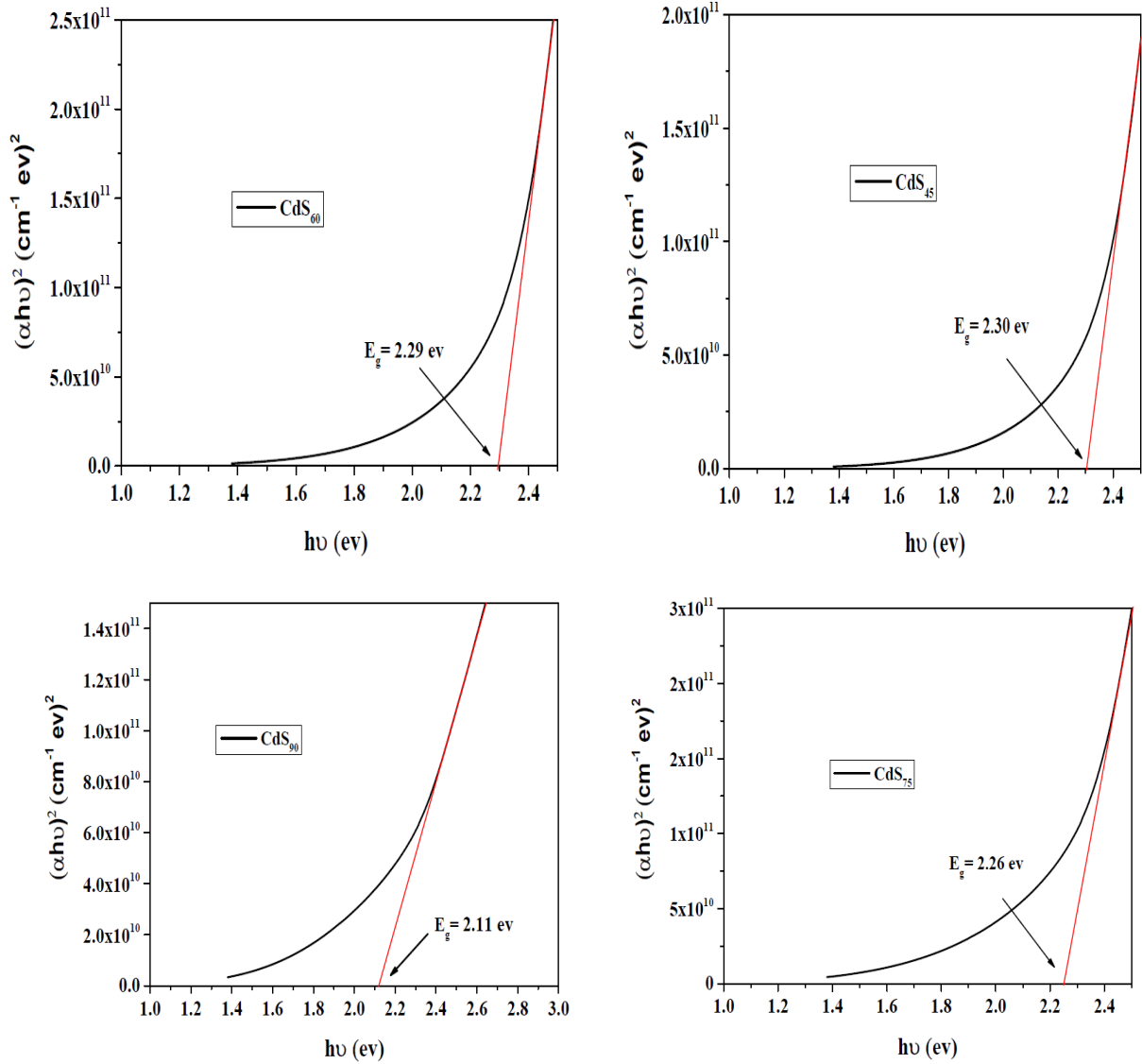
خضعت الأغشية المرسبة بطريقة CBD إلى معالجة ضوئية بالأشعة المرئية وفوق البنفسجية، نتج عنها طيف النفاذية الموضح في الشكل (8-IV). يظهر من خلاله أن نفاذية أغشية كبريتيد الكاديوم المحضرة تكون معدومة في المجال الأقل من 500 nm، ثم تتزايد النفاذية بزيادة الطول الموجي في المجال المرئي بالنسبة لجميع الأغشية، كما نلاحظ أن النفاذية تتناقص في هذا المجال بزيادة زمن الترسيب والسبب في ذلك يعود إلى زيادة السُمك. العينة CdS_{45} تمثل أعلى نفاذية حيث تتراوح ما بين (50-70) % في المنطقة المرئية.



الشكل (8-IV): تغيرات النفاذية لأغشية CdS المرسبة إنطلاقاً من المصدر $CdSO_4$ وفق أزمنة مختلفة.

2.3.1.IV. الفجوة الطاقية (E_g):

تُعرف الفجوة الطاقية بأنها الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل، حيث يتم حساب هذه الطاقة الخاصة بالانتقالات الإلكترونية المسموحة للأغشية المحضرة إنطلاقاً من رسم منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$)، وبإتباع الخطوات المذكورة في الفصل الثالث، يتم إستخراج قيم E_g للأغشية المرسبة. الشكل يمثل تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) بالنسبة لأغشية CdS المحضرة. يُلاحظ من خلال الشكل (9-IV) أن العلاقة بين فجوة الطاقة وزمن الترسيب هي علاقة عكسية، حيث تم تسجيل تناقص في قيم E_g بزيادة الزمن وذلك بسبب زيادة معدل الحجم الحبيبي بمرور الزمن. قيم فجوة الطاقة المتحصل عليها ملخصة في الجدول (4-IV).



الشكل (9-IV): تغيرات قيم فجوة الطاقة لأغشية CdS.

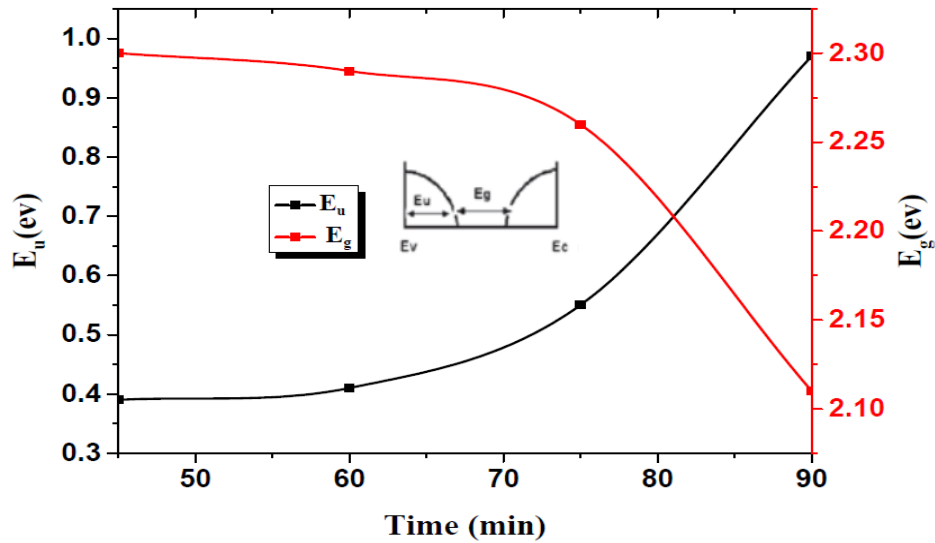
3.3.1.IV. طاقة أورباخ (E_u):

تم تحديد قيم طاقة أورباخ إنطلاقاً من رسم منحني تغيرات الدالة الخطية $\ln \alpha$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) والموضحة في الفصل الثالث، والنتائج المتحصل عليها ممثلة في الجدول (4-IV). ما يلاحظ أن قيم E_u تزداد بزيادة زمن الترسيب وهذا راجع لنقصان الفجوة الطاقة.

الجدول (4-IV): يمثل قيم كل من طاقة أورباخ وفجوة الطاقة.

العينه	E_g (eV)	E_u (eV)
CdS_{45}	2.30	0.39
CdS_{60}	2.29	0.41
CdS_{75}	2.26	0.55
CdS_{90}	2.11	0.97

الشكل (10-IV) يمثل تغيرات كل من طاقة أورباخ وفجوة الطاقة للأغشية المحضرة بدلالة زمن الترسيب، حيث نلاحظ وجود علاقة عكسية بين الطاقتين، بحيث كلما تزداد طاقة أورباخ تتناقص فجوة الطاقة بمرور الزمن.



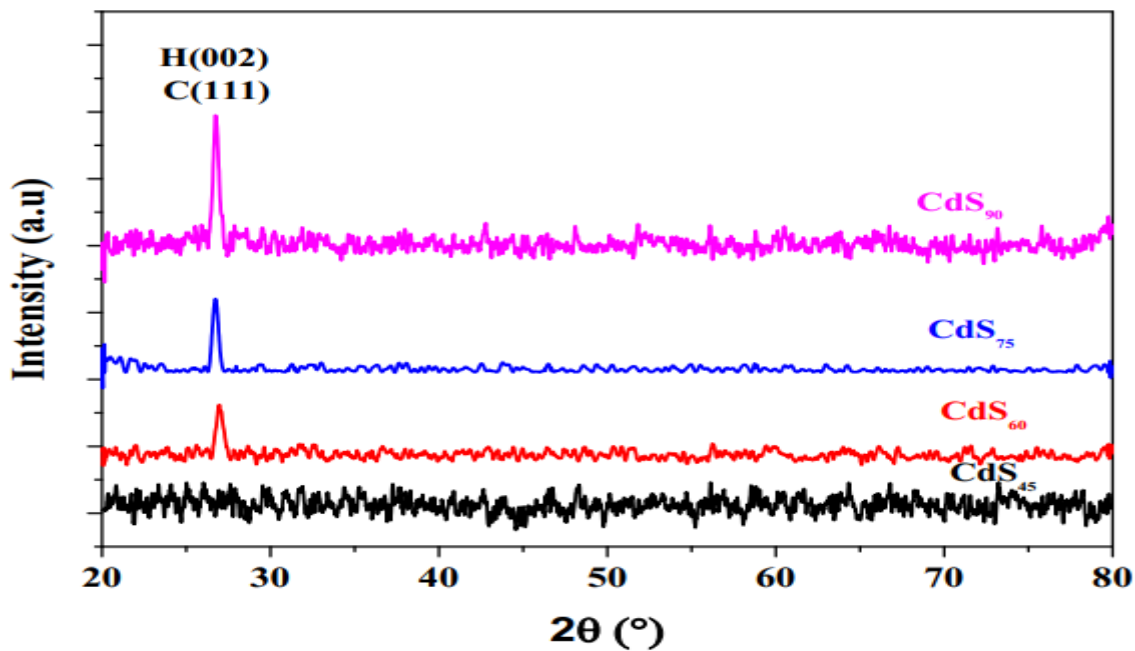
الشكل (10-IV): تغيرات كل من طاقة أورباخ وفجوة الطاقة للأغشية المحضرة بدلالة زمن الترسيب.

2.IV. المصدر الثاني: كربونات الكاديوم $CdCO_3$

1.2.IV. الدراسة البنيوية:

IV. 2. 1. 1. أطياف إنعراج الأشعة السينية:

إنعراج الأشعة السينية على أغشية كبريتيد الكاديوم المحضرة وفق أزمنة مختلفة موضحة في الشكل (11-IV).



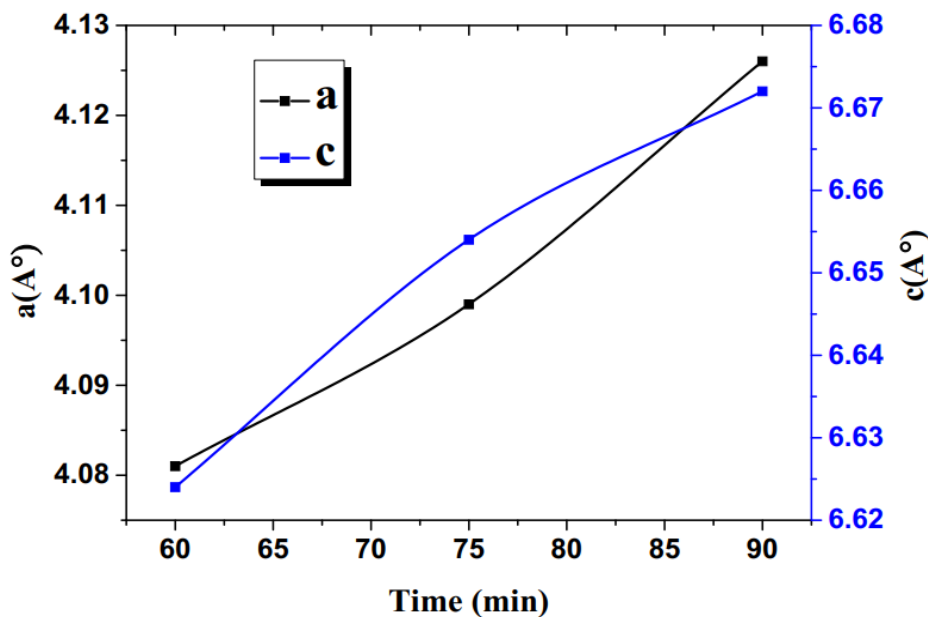
الشكل (11-IV): أطياف XRD الخاصة بأغشية CdS المحضرة انطلاقاً من المصدر $CdCO_3$ وفق أزمنة مختلفة.

للحصول على هذه المنحنيات تم أخذ القيم المعطاة من جهاز إنعراج الأشعة السينية وإدخالها في برنامج Origin Pro 9.1 لرسمها ومعالجتها.

من خلال هذه المنحنيات تم ظهور قمة واحدة فقط عند الزاوية ($2\theta = 26.7^\circ$)، توافق إما المستوى البلوري (002) الذي يعود للبنية السداسية حسب البطاقة (H-CdS JCPDS card No: 77-2306) أو (111) الذي يرجع للبنية المكعبة من نوع مشبك الزنك وذلك حسب البطاقة (C-CdS JCPDS card No: 80-0019). أو أن يكون الطورين متواجدين معاً ويعود ذلك لإشتراك الزاوية بين البنيتين. ويجدر الإشارة أنه لا يمكن ملاحظة أي قمة بالنسبة CdS_{45} وهذا يدل على أن الغشاء ضعيف التبلور أو أن سُمكها غير كافي للتحليل بالأشعة السينية.

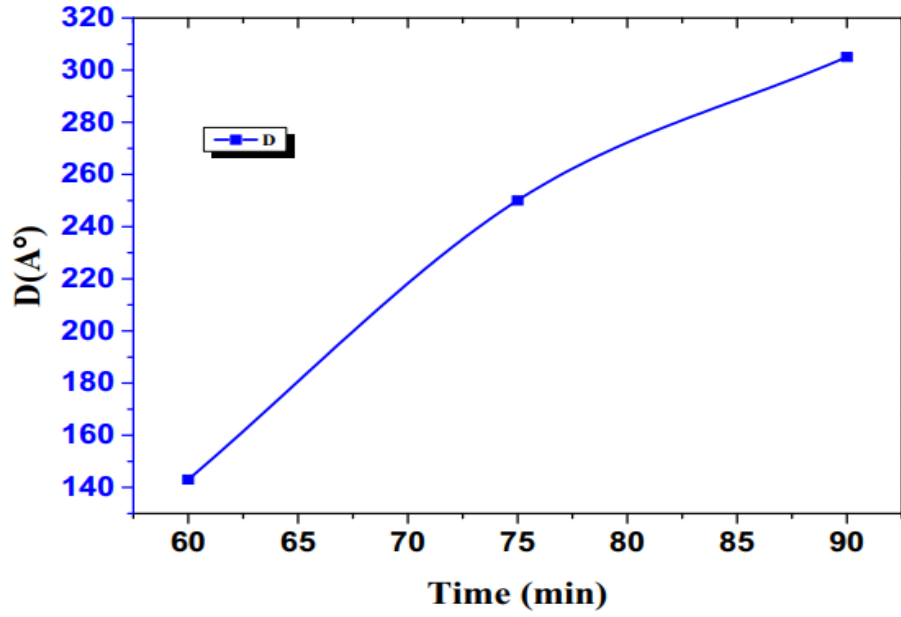
2.1.2.IV. حساب المعلومات البنيوية:

بنفس الطريقة المذكورة آنفاً تم حساب المسافة بين المستويات البلورية، والقيم المتحصل عليها تبعاً لإتجاه التبلور الوحيد مدونة في الجدول (5-IV)، حيث يتضح تقاربها مع قيم بطاقة (JCPDS). كما حُسبت ثوابت الشبكة للبنية السداسية باستخدام العلاقة (4-III). وبعد مقارنتها مع قيم بطاقة (JCPDS) لكبريتيد الكاديوم، يلاحظ أنها قريبة مع مثيلاتها في البطاقة، والفارق البسيط الموجود يعود إلى وجود إنضغاط في البنية البلورية. كما تم تسجيل زيادة في قيم الثوابت كما هي موضحة في الشكل (12-IV)، وهو ما يدل على أن الزمن الترسيب تأثير على البنية البلورية لأغشية CdS المرسبة. أما فيما يخص البنية المكعبة حُسبت ثوابت الشبكة للبنية إنطلاقاً من العلاقة (3-III)، وبعد مقارنتها مع قيم البطاقة (JCPDS) لكبريتيد الكاديوم المذكورة سابقاً، سُجل حدوث إنضغاط في البنية البلورية.



الشكل (12-IV): تغيرات قيم ثوابت الشبكة لبنية CdS بدلالة زمن الترسيب.

تم حساب معدل الحجم الحبيبي (D) من خلال العلاقة (4-III)، وذلك من أجل كل الأغشية المحضرة، وفقاً للاتجاه البلوري المفضل للبنية السداسية، هذا بعد تحديد الثابت β ، حيث تلخص النتائج في الجدول (5-IV). يمثل الشكل (13-IV) تغيرات الحجم الحبيبي بدلالة زمن الترسيب، حيث يتضح من خلاله أن معدل الحجم الحبيبي يزداد بزيادة زمن الترسيب والنتائج عن زيادة سُمك الأغشية المرسبة.



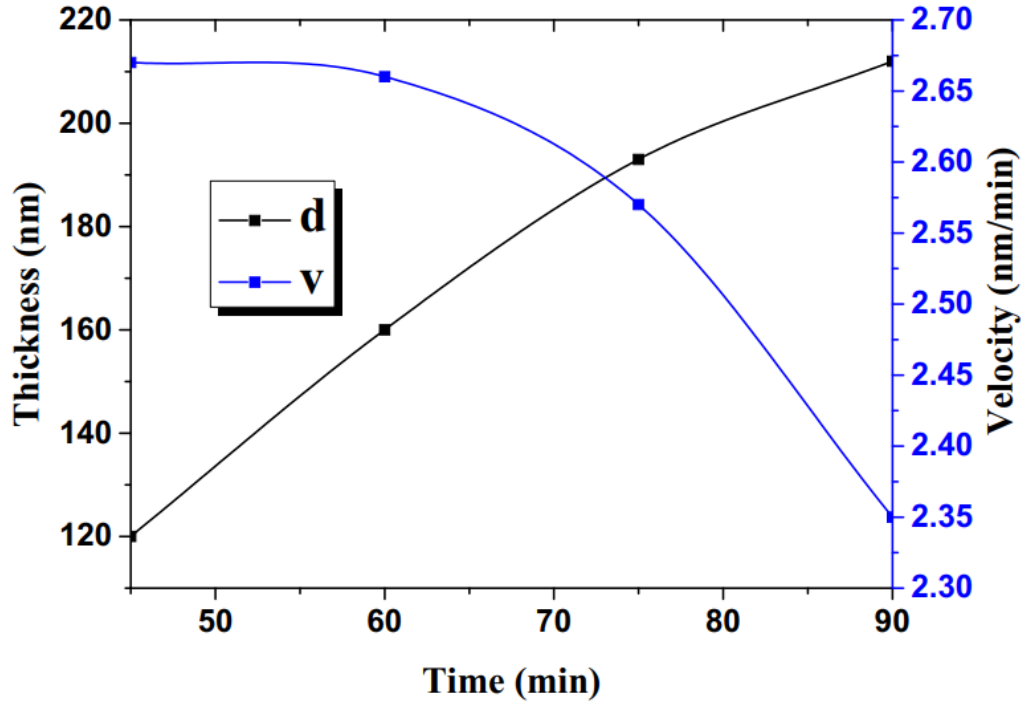
الشكل (13-IV): تغيرات الحجم الحبيبي بدلالة زمن الترسيب.

ويمكن تلخيص مختلف المعلومات البنوية في الجدول (5-IV) التالي:

الجدول (5-IV): ملخص النتائج المتحصل عليها من أطيف إنعراج الأشعة السينية (XRD).

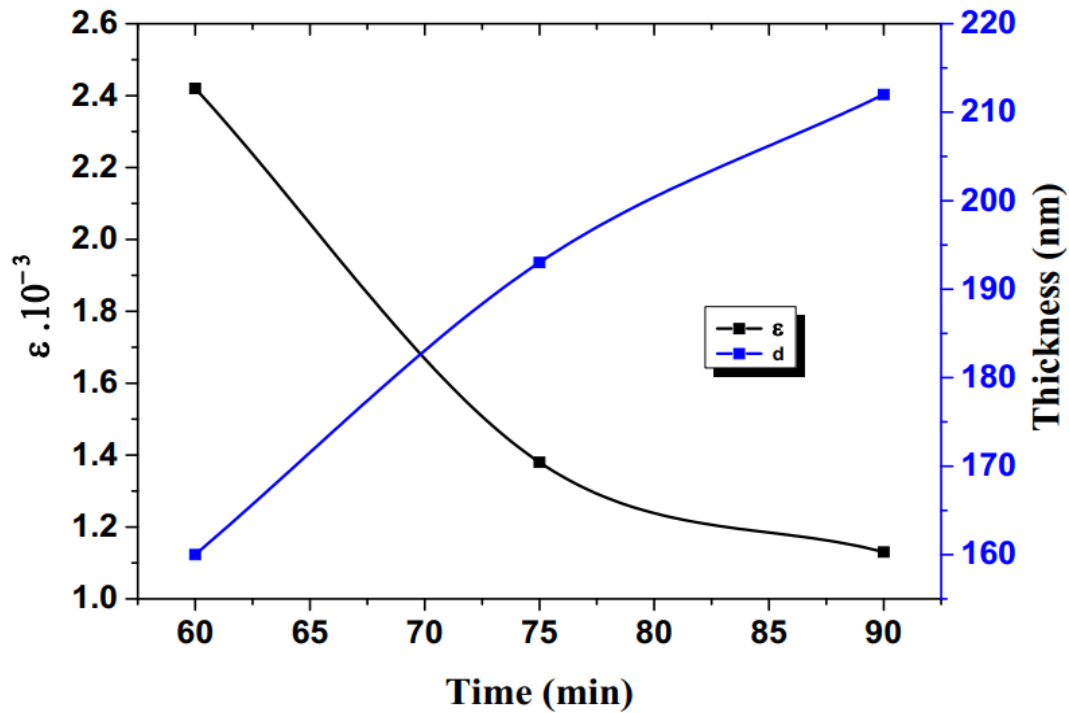
D (Å)	β (rad)	c (Å)	a (Å)	hkl	d_{hkl} (Å)	2θ (°)	العينة	
---	---	---	---	---	---	---	CdS ₄₅	بنية سداسية
143	0.099695	6.624	4.081	(002)	3.312	26.91	CdS ₆₀	
250	0.057011	6.654	4.099	(002)	3.327	26.78	CdS ₇₅	
305	0.046723	6.672	4.126	(002)	3.336	26.74	CdS ₉₀	
---	---	6.713	4.136	(002)	3.357	26.7	JCPDS card	
---	---	---	---	---	---	---	CdS ₄₅	بنية مكعبة
143	0.099695	---	5.736	(111)	3.312	26.91	CdS ₆₀	
250	0.057011	---	5.762	(111)	3.327	26.78	CdS ₇₅	
305	0.046723	---	5.778	(111)	3.336	26.74	CdS ₉₀	
---	---	---	5.809	(111)	3.354	26.7	JCPDS card	

لتقدير سُمك أغشية CdS المحضرة تم استخدام برنامج محاكاة (Hebal Optics)، المنحنى (14-IV) يمثل تغيرات كل من السُمك وسرعة الترسيب بدلالة زمن الترسيب، ويظهر من خلاله زيادة سُمك الأغشية بزيادة زمن الترسيب مع نقصان في سرعة الترسيب وهذا لتناقص تركيز الأيونات في محلول الترسيب.



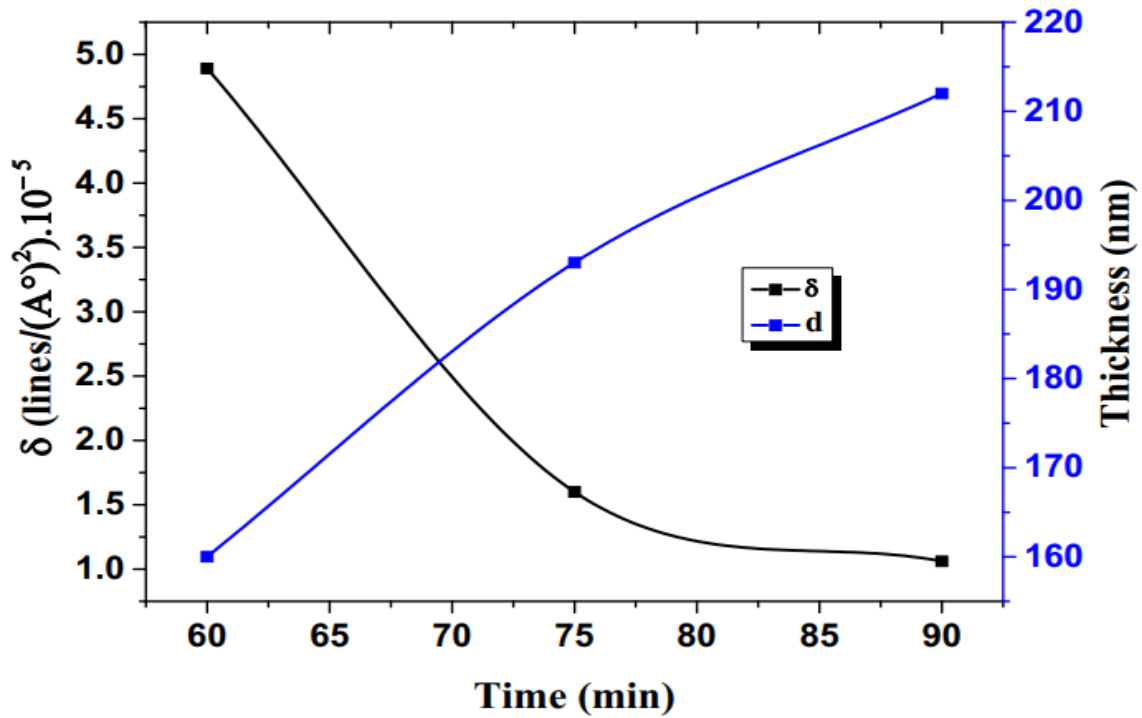
الشكل (14-IV): تغيرات كل من السمك وسرعة الترسيب بدلالة زمن الترسيب.

تم حساب قيم المطاوعة المايكروية طبقا للعلاقة (1-IV) والنتائج المتحصل عليها موضحة في الجدول (6-IV). يمثل الشكل (15-IV) تغيرات كل من ϵ والسمك d بدلالة زمن الترسيب، ويتضح من خلاله وجود علاقة عكسية بين المطاوعة المايكروية وسمك الأغشية.



الشكل (15-IV): تغيرات كل من ϵ والسمك d بدلالة زمن الترسيب.

تم حساب كثافة الإنخلاعات من خلال العلاقة (2-IV)، والنتائج موضحة في الجدول (6-IV). يمثل الشكل (16-IV) تغيرات كل من δ والسُمك d بدلالة زمن الترسيب، حيث تم تسجيل تناقص في قيم δ مع زيادة زمن الترسيب، إضافة إلى وجود علاقة عكسية بين كثافة الإنخلاعات و d ، مما يدل على تناقص العيوب البلورية بزيادة السُمك.



الشكل (16-IV): تغيرات كل من δ والسُمك d بدلالة زمن الترسيب.

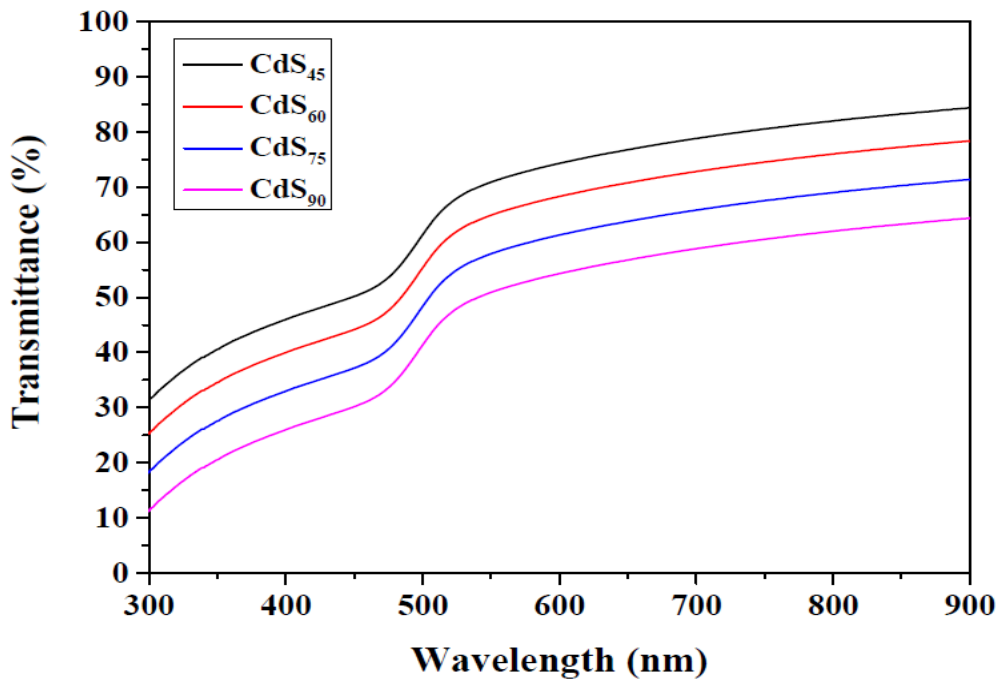
الجدول (6-IV): قيم δ و ϵ .

العينه	δ (lines/(A°)²).10⁻⁵	$\epsilon.10^{-3}$
CdS ₄₅	---	---
CdS ₆₀	4.89	2.42
CdS ₇₅	1.60	1.38
CdS ₉₀	1.06	1.13

3.2.IV. نتائج الدراسة الضوئية:

1.3.2.IV. النفاذية (T):

طيف النفاذية الناتج عن المعالجة الضوئية لأغشية CdS موضحة في الشكل (IV-17). يظهر من خلاله أن نفاذية أغشية كبريتيد الكاديوم المحضرة تكون منخفضة في المجال الأقل من 500 nm، ثم تتزايد النفاذية بزيادة الطول الموجي في المجال المرئي، كما نلاحظ أن النفاذية تتناقص في هذا المجال بزيادة زمن الترسيب والسبب في ذلك يعود إلى زيادة السُمك. العينة CdS_{45} تمثل أعلى نفاذية حيث تتراوح ما بين (60-85) % في المجال المرئي.

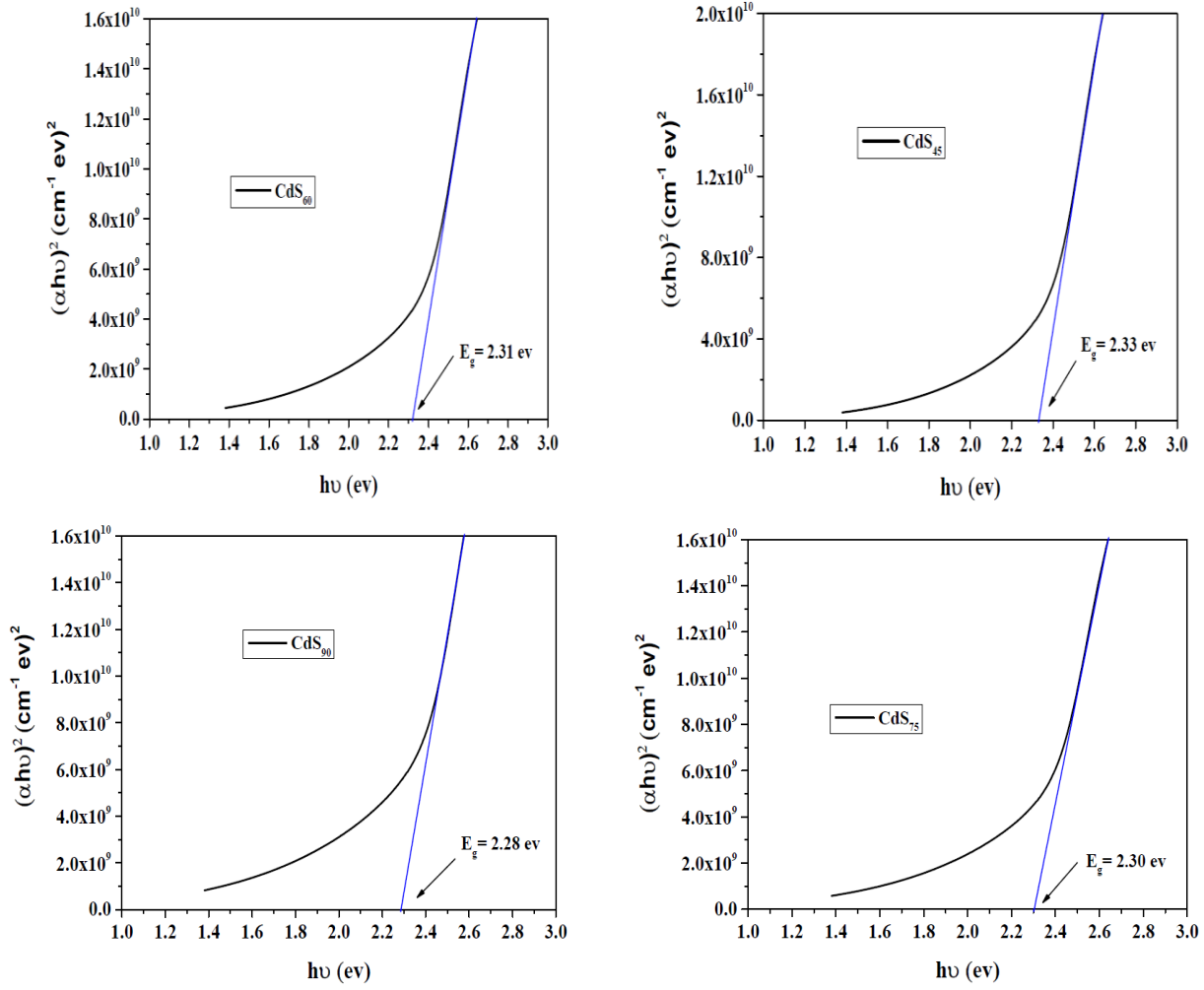


الشكل (IV-17): تغيرات النفاذية لأغشية CdS المرسبة إنطلاقاً من المصدر $CdCO_3$ وفق أزمنة مختلفة.

2.3.2.IV. الفجوة الطاقية (E_g):

تم رسم منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$)، وبنفس الطريقة السابقة يتم استخراج قيم E_g للأغشية المرسبة. الشكل (IV-18) يمثل تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) بالنسبة لأغشية CdS المرسبة.

يتضح من خلال الشكل (IV-18) التأثير العكسي لزمن الترسيب على قيم الفجوة الطاقية، حيث تم تسجيل تناقص قيم E_g بزيادة الزمن.



الشكل (18-IV): تغيرات قيم فجوة الطاقة لأغشية CdS.

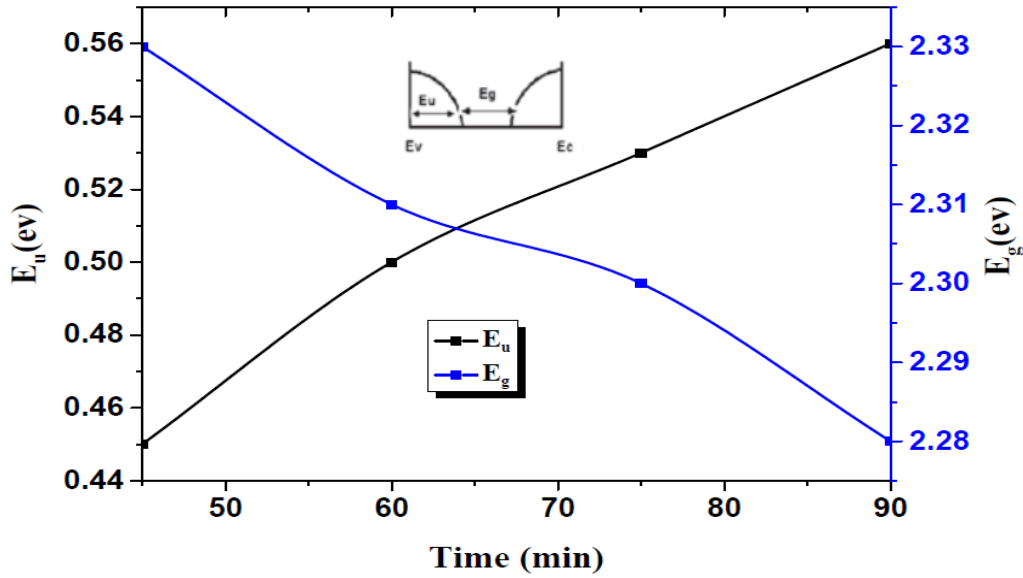
3.3.2.IV. طاقة أورباخ (E_u):

تم تحديد قيم طاقة أورباخ إنطلاقاً من رسم منحني تغيرات الدالة الخطية $\ln \alpha$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) والموضحة في الفصل الثالث، والنتائج المتحصل عليها ممثلة في الجدول (7-IV)، حيث يظهر من خلاله زيادة قيم E_u مع زيادة الزمن.

الجدول (7-IV): يمثل قيم كل من طاقة أورباخ وفجوة الطاقة.

العينه	E_g (eV)	E_u (eV)
CdS ₄₅	2.33	0.45
CdS ₆₀	2.31	0.50
CdS ₇₅	2.30	0.53
CdS ₉₀	2.28	0.56

الشكل (19-IV) يمثل تغيرات كل من طاقة أورباخ وفجوة الطاقة للأغشية المحضرة بدلالة زمن الترسيب، حيث نلاحظ وجود علاقة عكسية بين الطاقتين، بحيث كلما تزداد طاقة أورباخ تتناقص فجوة الطاقة بمرور الزمن.



الشكل (19-IV): تغيرات كل من طاقة أورباخ وفجوة الطاقة للأغشية المحضرة بدلالة زمن الترسيب.

الاستنتاجات:

- بينت الدراسة بأن تقنية الحمام الكيميائي ورغم بساطتها وقلة تكاليفها إلا أنها تقنية ناجعة وناجحة في ترسيب وتحضير أغشية رقيقة لكبريتيدات المعادن تتصف بخواص بنيوية وضوئية جيدة مما يسمح باستعمالها في مختلف التطبيقات الإلكترونية والكهروضوئية.
- أظهرت نتائج إنعراج الأشعة السينية أن أغشية كبريتيد الكاديوم المحضرة إنطلاقاً من المصدر $CdSO_4$ والمرسبة على ركائز زجاجية وفقاً لطريقة CBD أنها ذات بنية سداسية من نوع (Wurtzite)، و(100) هو الاتجاه المفضل للنمو لجميع الأغشية المحضرة. كما دلت نتائج XRD أيضاً أن الأغشية الرقيقة لمركب CdS المرسبة بالإستعانة بالمصدر $CdCO_3$ المحضرة وفق الشروط السابقة الذكر أنها إما ذات بنية سداسية من النوع (Wurtzite) والاتجاه المفضل للنمو هو (002) أو بنية مكعبة من نوع مشبك الزنك (Zincblende) بالاتجاه التفضيلي (111) أو يمكن أن تكون مختلطة ولكل الأغشية المرسبة.
- بينت نتائج الدراسة البنيوية أن الزيادة في سُمك الأغشية المرسبة يؤدي إلى نقص العيوب البلورية في البنية.
- إن زيادة زمن الترسيب يؤدي إلى زيادة سُمك الأغشية وكذلك إلى زيادة درجة التبلور وبنسب معتبرة مع محافظة الأغشية على بناها البلورية.
- أوضحت نتائج الدراسة الضوئية أن نفاذية الأغشية المحضرة إنطلاقاً من المصدر $CdCO_3$ ووفق أزمنة مختلفة هي الأعلى والأفضل، إضافة إلى أن قيم E_g هي الأقرب للقيمة الأصلية. كما دلت على وجود علاقة عكسية بين طاقة أورباخ وفجوة الطاقة.

المشاريع المستقبلية:

- تحضير أغشية CdS وفق طرق أخرى متاحة مثل: الترسيب بالدوران (Spin Coting) والترسيب بطريقة الرش الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis) ودراسة خواصها البنيوية والضوئية ومقارنة نتائجها بنتائج الدراسة الحالية.
- تحضير أغشية رقيقة لمركب CdS باستخدام مصادر أخرى للكاديوم مثل: كلوريد الكاديوم ($CdCl_2$)، خلات الكاديوم ($Cd(CH_3COO)_2$)، أنديوم الكاديوم (CdI_2)...، ودراسة خواصها البنيوية والضوئية ومقارنتها بالنتائج المتوصل إليها في هذا البحث .
- دراسة تأثير درجة حرارة الترسيب ونوع ركائز الترسيب على الخواص البنيوية، الضوئية والكهربائية لأغشية CdS المحضرة وفق طريقة CBD.
- دراسة تأثير التطعيم على الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية CdS المرسبة وفق تقنية CBD.
- إمكانية تصنيع خلية شمسية إنطلاقاً من أغشية CdS و PbS المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي.

خلاصة الفصل:

تم خلال هذا الفصل التطرق إلى نتائج العمل التجريبي المنبثقة من تحضير أغشية كبريتيد الكاديوم وفق تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي، حيث أوضحت النتائج والمناقشة إمتلاك الأغشية المرسبة باستعمال كبريتات الكاديوم لبنية سداسية، أما الأغشية المحضرة إنطلاقاً من $CdCO_3$ فتبين إمتلاكها إما لبنية سداسية أو مكعبة، كما إتضح أن زيادة زمن الترسيب يؤدي إلى زيادة معدل الحجم الحبيبي وبالتالي زيادة سُمْك الأغشية، كما يؤدي إلى تناقص كلٍ من المطاوعة المايكروية الإنخلاعات وبالتالي تناقص العيوب في البنية البلورية. أما فيما يخص نفاذية الأغشية وقيم الفجوة الطاقية فقد تم تسجيل تناقصهما مع مرور الزمن، مما يدل على التأثير العكسي لزمن الترسيب عليهما، كما أن نفاذية الأغشية المحضرة إنطلاقاً من كربونات الكاديوم هي الأعلى والأفضل.

مراجع الفصل الرابع:

- [1] K. N Santhosh, D. Govinda and R. G. Thirumala, Synthesis, Structural and morphological studies of CdS nanopowder, international journal of chemical sciences, vol 15, 1, (2017) .
- [2] M. Dhanam, R. R. Prabhu and P. K. Manoj, Investigations on chemical bath deposited cadmium selenide thin films, Materials Chemistry and Physics, vol. 107, P. 289, (2008).
- [3] N. Qutub, S. Sabir, Optical, Thermal and Structural Properties of CdS Quantum Dots Synthesized by A Simple Chemical Route, J. Nanosci. Nanotechnol., Vol. 8, No. 2, P. 111-120 (2012).
- [4] A. Beggas, B. Benhaoua, A. Attaf and M.S. Aida, Growth study of CdS thin films deposited by chemical bath, Elsevier Optik, 127, P. 8423-8430 (2016).
- [5] D. Lincot, R. Ortega- Borges, M. Froment, Phil. Mag. B. 68 (1993) 185.

خاتمة

خاتمة

في هذا العمل تم تحضير الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكادميوم CdS بطريقة الترسيب بالحمّام الكيميائي على ركائز زجاجية، وفق ظروف تحضير مختلفة وتحت درجة حرارة 55°C.

تم في هذا البحث دراسة مدى تأثير تغير كل من مصدر الكادميوم وزمن الترسيب على الخواص البنيوية والضوئية لأغشية CdS المحضرة. من أجل ذلك تم الإستعانة بأجهزة مختلفة بُغية معاينة الأغشية المرسبة وهي: جهاز إنعراج الأشعة السينية، مطيافية الأشعة تحت الحمراء وجهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية، وذلك لتحديد مختلف المعلمات البنيوية والخصائص الضوئية لجميع الأغشية.

أظهرت نتائج XRD أن الأغشية المحضرة إنطلاقاً من كبريتات الكادميوم لها بنية متعددة التبلور سداسية من نوع (Wurtzite) وبالاتجاه التفضيلي (100) للنمو البلوري ولجميع الأغشية المرسبة وفق أزمنة مختلفة، وذات بنية متعددة التبلور إما سداسية بالاتجاه التفضيلي (002) أو مكعبة من نوع (Zincblende) ذات الاتجاه التفضيلي (111) للأغشية المحضرة بإستعمال كربونات الكادميوم كمصدر لـ Cd وفق أزمنة مختلفة. كما إتضح من قيم معدل الحجم الحبيبي أن سُمك الأغشية يزداد بمرور الزمن يتبعه نقصان في سرعة الترسيب، كذلك وجد أن كثافة الإنخلاعات والمطاوعة المايكروية تقل قيمها بزيادة سمك الأغشية. إن تغير في قيم كل من المسافة البلورية و ثوابت الشبكة يعود إلى وجود إنضغاط أو توسع في البنية البلورية.

سمحت الدراسة الضوئية بتوضيح التغيرات التي طرأت على الفجوة الطاقية، حيث تم تسجيل تناقص قيم E_g تبعاً لزيادة زمن ترسيب الأغشية بالنسبة لكلا المصدرين، أما في ما يخص طاقة أورباخ فكانت العكس، حيث تم ملاحظة تزايدها مع زيادة الزمن. كما تم الحصول على أغشية وبنفاذية عالية في حدود 70% بالنسبة للمصدر $CdSO_4$ أما أغشية المصدر $CdCO_3$ فقد تخطت عتبة 80% في المجال المرئي، مما يسمح بإستعمالها كطبقة نافذة في الخلايا الشمسية.

من خلال نتائج الدراسة البنيوية والضوئية لأغشية CdS المتحصل عليها إتضح تأثير زمن ترسيب الأغشية على كل من النفاذية والفجوة الطاقية حيث سُجل تناقصهما بزيادة الزمن. كما أوضحت النتائج أفضلية المصدر الثاني للكادميوم ($CdCO_3$) من حيث النفاذية العالية وكذا قيم E_g المقاربة للقيمة الأصلية لأغشية كبريتيد الكادميوم.

في نهاية هذا العمل يبقى الأمل قائماً في إستمرار عملية البحث العلمي الفعال في ميدان الأغشية الرقيقة، وخاصة أغشية CdS لما لها من خصائص عديدة وتطبيقات مغرية أهلتها لإعتلاء مرتبة مهمة لدى الباحثين، وذلك بغية تحسين خواصها من أجل إستغلالها الأمثل في مختلف الأجهزة الإلكترونية والتطبيقات العلمية.

الملخص

في هذا البحث تم دراسة مدى تأثير كل من زمن الترسيب وإختلاف مصادر الكاديوم على الخواص البنيوية والضوئية للأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم المرسبة وفق طريقة الحمام الكيميائي على ركائز زجاجية وتحت درجة حرارة 55°C وعند أزمنة مختلفة (45، 60، 75 و 90) دقيقة. حيث حُضرت الأغشية إنطلاقاً من كبريتات الكاديوم (CdSO_4) أو كربونات الكاديوم (CdCO_3) كمصدرين لـ Cd والثوريا كمصدر للكبريتيد، مع إستعمال الأمونياك كمعقد للتفاعل.

أظهرت نتائج إنعراج الأشعة السينية أن أغشية CdS المحضرة متعددة التبلور ذات بنية سداسية بالنسبة للأغشية المرسبة وفق المصدر CdSO_4 وبالإتجاه المفضل (100)، وذات بنية سداسية بالإتجاه التفضيلي (002) أو مكعبة بالإتجاه المفضل (111) بالنسبة لأغشية المصدر CdCO_3 وأن يكون الطورين متواجدين معاً.

أوضحت نتائج FTIR بروز الرابطة (Cd-S) في نطاق التردد 470 cm^{-1} . كما بينت نتائج UV-Vis أن الأغشية المحضرة إنطلاقاً من CdCO_3 ذات نفاذية تخطت عتبة 85%، وهي أعلى بكثير من نظيراتها. أما الفجوة الطاقية المتحصل عليها وفق أزمنة ترسيب مختلفة فتراوحت بين $2.30\text{--}2.11\text{ eV}$ بالنسبة للمصدر الأول و $2.33\text{--}2.28\text{ eV}$ بالنسبة للمصدر الثاني.

الكلمات المفتاحية: أغشية رقيقة، الخواص البنيوية، الخواص الضوئية، كبريتيد الكاديوم، الحمام الكيميائي، إنعراج الأشعة السينية، FTIR، UV-Vis.

Abstract

In this study, the effect of both deposition time and cadmium precursor on the structural and optical properties of the cadmium sulphide thin films was investigated. Thin films were deposited by chemical bath deposition on glass substrates under 55°C at different dipping times (45, 60, 75 and 90) minutes. The bath solution is a mixture of cadmium sulphate (CdSO_4) or cadmium carbonate (CdCO_3) as source of cadmium and Thiourea as source of sulphur, ammonia was used as complexing agent.

X-ray diffraction spectra showed that hexagonal CdS thin films were obtained with (100) preferred orientation in the case of the use of CdSO_4 , when cadmium carbonate is used, hexagonal structure is obtained with preferential direction (002) or cubic with preferred orientation (111) or mixed of the two phases.

The FTIR spectra confirmed the presence of Cd-S bond at 470 cm^{-1} . The transmittance of the films prepared from carbonate was found to be in order of 85%, much higher than the other one. The values of the optical band gap decreases with deposition times from 2.30 to 2.11 eV for the first set and from 2.33-2.28 eV for the second set where CdCO_3 is used.

Keywords: Thin films, Structural properties, Optical properties, Cadmium sulphide, Chemical bath, X-ray diffraction, FTIR, UV-Vis.